This is a digital copy of a book that was preserved for generations on library shelves before it was carefully scanned by Google as part of a project to make the world's books discoverable online.

It has survived long enough for the copyright to expire and the book to enter the public domain. A public domain book is one that was never subject to copyright or whose legal copyright term has expired. Whether a book is in the public domain may vary country to country. Public domain books are our gateways to the past, representing a wealth of history, culture and knowledge that's often difficult to discover.

Marks, notations and other marginalia present in the original volume will appear in this file - a reminder of this book's long journey from the publisher to a library and finally to you.

Usage guidelines

Google is proud to partner with libraries to digitize public domain materials and make them widely accessible. Public domain books belong to the public and we are merely their custodians. Nevertheless, this work is expensive, so in order to keep providing this resource, we have taken steps to prevent abuse by commercial parties, including placing technical restrictions on automated querying.

We also ask that you:

+ *Make non-commercial use of the files* We designed Google Book Search for use by individuals, and we request that you use these files for personal, non-commercial purposes.

+ *Refrain from automated querying* Do not send automated queries of any sort to Google's system: If you are conducting research on machine translation, optical character recognition or other areas where access to a large amount of text is helpful, please contact us. We encourage the use of public domain materials for these purposes and may be able to help.

+ *Maintain attribution* The Google "watermark" you see on each file is essential for informing people about this project and helping them find additional materials through Google Book Search. Please do not remove it.

+ *Keep it legal* Whatever your use, remember that you are responsible for ensuring that what you are doing is legal. Do not assume that just because we believe a book is in the public domain for users in the United States, that the work is also in the public domain for users in other countries. Whether a book is still in copyright varies from country to country, and we can't offer guidance on whether any specific use of any specific book is allowed. Please do not assume that a book's appearance in Google Book Search means it can be used in any manner anywhere in the world. Copyright infringement liability can be quite severe.

About Google Book Search

Google's mission is to organize the world's information and to make it universally accessible and useful. Google Book Search helps readers discover the world's books while helping authors and publishers reach new audiences. You can search through the full text of this book on the web at `http://books.google.com/`

Über dieses Buch

Dies ist ein digitales Exemplar eines Buches, das seit Generationen in den Regalen der Bibliotheken aufbewahrt wurde, bevor es von Google im Rahmen eines Projekts, mit dem die Bücher dieser Welt online verfügbar gemacht werden sollen, sorgfältig gescannt wurde.

Das Buch hat das Urheberrecht überdauert und kann nun öffentlich zugänglich gemacht werden. Ein öffentlich zugängliches Buch ist ein Buch, das niemals Urheberrechten unterlag oder bei dem die Schutzfrist des Urheberrechts abgelaufen ist. Ob ein Buch öffentlich zugänglich ist, kann von Land zu Land unterschiedlich sein. Öffentlich zugängliche Bücher sind unser Tor zur Vergangenheit und stellen ein geschichtliches, kulturelles und wissenschaftliches Vermögen dar, das häufig nur schwierig zu entdecken ist.

Gebrauchsspuren, Anmerkungen und andere Randbemerkungen, die im Originalband enthalten sind, finden sich auch in dieser Datei – eine Erinnerung an die lange Reise, die das Buch vom Verleger zu einer Bibliothek und weiter zu Ihnen hinter sich gebracht hat.

Nutzungsrichtlinien

Google ist stolz, mit Bibliotheken in partnerschaftlicher Zusammenarbeit öffentlich zugängliches Material zu digitalisieren und einer breiten Masse zugänglich zu machen. Öffentlich zugängliche Bücher gehören der Öffentlichkeit, und wir sind nur ihre Hüter. Nichtsdestotrotz ist diese Arbeit kostspielig. Um diese Ressource weiterhin zur Verfügung stellen zu können, haben wir Schritte unternommen, um den Missbrauch durch kommerzielle Parteien zu verhindern. Dazu gehören technische Einschränkungen für automatisierte Abfragen.

Wir bitten Sie um Einhaltung folgender Richtlinien:

+ *Nutzung der Dateien zu nichtkommerziellen Zwecken* Wir haben Google Buchsuche für Endanwender konzipiert und möchten, dass Sie diese Dateien nur für persönliche, nichtkommerzielle Zwecke verwenden.

+ *Keine automatisierten Abfragen* Senden Sie keine automatisierten Abfragen irgendwelcher Art an das Google-System. Wenn Sie Recherchen über maschinelle Übersetzung, optische Zeichenerkennung oder andere Bereiche durchführen, in denen der Zugang zu Text in großen Mengen nützlich ist, wenden Sie sich bitte an uns. Wir fördern die Nutzung des öffentlich zugänglichen Materials für diese Zwecke und können Ihnen unter Umständen helfen.

+ *Beibehaltung von Google-Markenelementen* Das "Wasserzeichen" von Google, das Sie in jeder Datei finden, ist wichtig zur Information über dieses Projekt und hilft den Anwendern weiteres Material über Google Buchsuche zu finden. Bitte entfernen Sie das Wasserzeichen nicht.

+ *Bewegen Sie sich innerhalb der Legalität* Unabhängig von Ihrem Verwendungszweck müssen Sie sich Ihrer Verantwortung bewusst sein, sicherzustellen, dass Ihre Nutzung legal ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass ein Buch, das nach unserem Dafürhalten für Nutzer in den USA öffentlich zugänglich ist, auch für Nutzer in anderen Ländern öffentlich zugänglich ist. Ob ein Buch noch dem Urheberrecht unterliegt, ist von Land zu Land verschieden. Wir können keine Beratung leisten, ob eine bestimmte Nutzung eines bestimmten Buches gesetzlich zulässig ist. Gehen Sie nicht davon aus, dass das Erscheinen eines Buchs in Google Buchsuche bedeutet, dass es in jeder Form und überall auf der Welt verwendet werden kann. Eine Urheberrechtsverletzung kann schwerwiegende Folgen haben.

Über Google Buchsuche

Das Ziel von Google besteht darin, die weltweiten Informationen zu organisieren und allgemein nutzbar und zugänglich zu machen. Google Buchsuche hilft Lesern dabei, die Bücher dieser Welt zu entdecken, und unterstützt Autoren und Verleger dabei, neue Zielgruppen zu erreichen. Den gesamten Buchtext können Sie im Internet unter `http://books.google.com` durchsuchen.

3 3433 06911310 2

ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN

ANALYSE.

ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN

ANALYSE.

ANLEITUNG

ZUR

QUANTITATIVEN CHEMISCHEN ANALYSE

ODER

die Lehre von der Gewichtsbestimmung und Scheidung der in der Pharmacie, den Künsten, Gewerben und der Landwirthschaft häufiger vorkommenden Körper in einfachen und zusammengesetzten Verbindungen.

FÜR

ANFÄNGER UND GEÜBTERE

BEARBEITET

VON

Dr. C. Remigius Fresenius,

Professor der Chemie und Physik am landwirthschaftlichen Institute zu Wiesbaden, zuvor Privatdocenten der Chemie zu Giefsen und Assistenten am chemischen Laboratorium daselbst.

Zweite Auflage.

MIT IN DEN TEXT EINGEDRUCKTEN HOLZSCHNITTEN.

BRAUNSCHWEIG,

DRUCK UND VERLAG VON FRIEDRICH VIEWEG UND SOHN.

1847.

THE NEW YORK
PUBLIC LIBRARY
528086
ASTOR, LENOX AND
TILDEN FOUNDATIONS.
R 1911 L

SEINER HOHEIT

ADOLPH,

HERZOGE VON NASSAU,

MEINEM

GNÄDIGSTEN FÜRSTEN UND HERRN

IN TIEFSTER

EHRERBIETUNG UND UNTERTHÄNIGKEIT

GEWIDMET.

Vorwort.

Das Studium der Chemie hat in der neueren Zeit eine von der früherer Decennien wesentlich verschiedene Richtung angenommen. — Während man es sonst für ausreichend hielt, den Jüngern der Chemie bei dem Unterrichte die Resultate der Wissenschaft mitzutheilen, verwendet man jetzt die gröfste Sorgfalt darauf, dieselben auch mit den Methoden vertraut zu machen, nach denen die Resultate gefunden wurden, und mittelst welcher man neue zu gewinnen vermag.

Diesem Umstande verdanken die für den praktischen Unterricht bestimmten Laboratorien ihr Entstehen, und ihr Emporblühen beweist die Richtigkeit des Princips.

Seit man dasselbe beim Unterrichte aufstellte, seit die Schüler der Chemie nicht nur in den Hörsälen, sondern auch in den Laboratorien gebildet werden, fing die Chemie an, die Bedeutung für das Leben zu gewinnen, welche ihr zukommen muss; denn das Wissen allein war ein todtes Capital, sobald sich aber die Kenntniss hinzugesellte, wie man es anwendet und nutzbar macht, gewann es Leben und Bewegung, und trug reiche und herrliche Früchte.

Das Studium der praktischen Chemie umfasst vornehmlich drei Gebiete:

Die qualitative Analyse, die quantitative Analyse und die Darstellung chemischer Präparate.

Alle chemischen Arbeiten, grofse wie kleine, sind zusammengesetzt aus einzelnen Arbeiten, welche einem dieser Gebiete angehören.

Es konnte nun nicht fehlen, dass mit dem veränderten Gesichtspunkte auch die Methoden des Unterrichts in der praktischen Chemie sich ändern mussten; denn während früher ein Lehrer einen oder zwei Schüler hatte, die er unter seinen Augen operiren oder an seinen eigenen Arbeiten Theil nehmen liefs, handelt es sich jetzt darum, dass ein Lehrer viele Schüler überwacht, und dass diese bei dem Unterrichte Vieles und Viel mit möglichst geringem Zeitaufwande erlernen. — Dieser Zweck wird aber am sichersten erreicht, wenn man die Erlernung in Bezüg auf Reihenfolge und Auswahl des Einzelnen nicht dem Zufalle überlässt, sondern den Unterricht im Allgemeinen wie im Besondern nach systematischem Plane anordnet. So macht man jetzt beim praktischen Unterrichte fast überall mit der qualitativen Analyse den Anfang und lässt dann Präparatendarstellung und quantitative Analyse folgen, — so lässt man in der qualitativen Analyse nicht, wie früher, von vornherein unbekannte Verbindungen untersuchen, sondern von dem Lehrer selbst gemischte oder demselben in Bezug auf ihre Bestandtheile auf's Genaueste bekannte, und zwar erst einfache, dann zusammengesetztere bis zu den schwierigsten in consequenter Reihenfolge.

Um den Unterricht, wie die Selbstbelehrung in der chemischen Analyse im eben erwähnten Sinne zu erleichtern, schrieb ich meine »Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse«. Die gute Aufnahme, welche derselben geworden ist, schien mir zu beweisen, dass ich meinen Zweck nicht ganz verfehlt habe. — In gleicher Absicht lege ich jetzt dem Publicum eine »Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse« vor. — Dieselbe reiht sich ihrem ganzen Plane nach der erstgenannten Schrift (mit deren dritter Auflage sie in Betracht äufserer Ausstattung ganz übereinstimmt) als zweiter Theil an, so dass beide zusammen eine vollständige Anleitung zur einfacheren chemischen Analyse enthalten. Eben so gut aber kann sie auch als für sich verständliches, selbstständiges

Ganzes gelten, wenn man davon absieht, dass zur Vermeidung von Wiederholungen, bei den Capiteln über Operationen und Reagentien das darüber in der »qualitativen Analyse« Gesagte hier als bekannt vorausgesetzt wurde.

Bei der Ausarbeitung der vorliegenden Schrift hatte ich einerseits im Auge, sie zu einem geeigneten Leitfaden beim praktischen Unterrichte in den chemischen Laboratorien zu machen, andererseits aber sollte sie auch denjenigen jungen Chemikern, welche (wie z. B. ein grofser Theil der Pharmaceuten) auf Selbstbelehrung angewiesen sind, ein treuer Führer und Rathgeber bei ihren Arbeiten sein und ihnen den Mangel des Lehrers so viel als möglich ersetzen.

Um meine doppelte Absicht zu erreichen, musste Manches, namentlich die Lehre von den Operationen, mit einer Ausführlichkeit behandelt werden, welche vielleicht nicht nothwendig gewesen wäre, wenn ich nur den ersten Zweck im Auge gehabt hätte. — Im Allgemeinen blieb ich den Grundsätzen getreu, welche ich bei meiner »Anleitung zur qualitativen Analyse« einhielt, d. h. ich strebte darnach, das Wichtigere von dem minder Wichtigen zu sondern und durch Consequenz, klare Darstellung und passende theoretische Erläuterung die Uebersicht über das ganze Gebiet, wie das Verständniss des Einzelnen nach Möglichkeit zu erleichtern. Um aber das Werkchen nicht nur in Hinsicht auf Methodik und Darstellung, sondern auch in Betreff seines reellen und praktischen Werthes möglichst auszuzeichnen, war ich genöthigt, eine grofse Anzahl eigener Experimentaluntersuchungen zu machen, denn ich fand häufiger, als ich geglaubt hatte, dass die in den Büchern niedergelegten Angaben mit der Wahrheit im Widerspruche waren. Alle einzelnen Methoden selbst experimentell zu prüfen, war mir natürlich unmöglich, getrost und zuversichtlich aber darf ich sagen, dass ich bei weitem die meisten Angaben nach eigener Erfahrung machte.

Bei der Anordnung bin ich einem neuen, in dem Buche selbst motivirten Plane gefolgt. Derselbe ist so natürlich und

einfach, und der Zusammenhang unter den einzelnen Theilen so leicht verständlich, dass ich es für unnöthig erachte, hier noch besonders darauf einzugehen.

Was die in dem Buche angenommenen Aequivalentzahlen betrifft, so habe ich mit gröfster Sorgfalt darnach gestrebt, bei den mit abweichendem Resultat bestimmten eine möglichst gute Wahl zu treffen. Es war ferner nothwendig, sehr viele aus den ursprünglichen Versuchen neu zu berechnen, z. B. die des Magnesiums, Mangans, Phosphors, Nickels, Kobalts, Golds, Platins, Fluors, Arsens und vieler anderen, weil inzwischen die Aequivalente der Körper berichtigt worden sind, die bei jenen Bestimmungen zu Hülfe genommen wurden, namentlich die des Schwefels, Chlors, Quecksilbers etc. — Ich habe zu meiner Rechtfertigung in der Tabelle I. die Gewährsmänner der angenommenen Zahlen genannt und im Anhang die von mir ausgeführten Rechnungen beigefügt.

Aus dem Gesagten ergiebt sich, dass sämmtliche Tabellen neu berechnet werden mussten. Ich kann die Versicherung geben, dass jede Zahl doppelt berechnet worden und auf die Correctur die gröfste Sorgfalt verwendet worden ist.

Und somit übergebe ich mein Buch. Möge es dazu beitragen, die für alles tiefere und gründlichere Eindringen in die Chemie so unentbehrliche quantitative Analyse zum Gemeingut eines gröfseren Publicums zu machen, — möge es namentlich auch den Pharmaceuten, Technikern und Landwirthen, für welche ich das Buch vornehmlich bestimmt habe, die Schwierigkeiten überwinden helfen, welche sich gleich beim Eingange in das für sie so wichtige Gebiet wirklich und scheinbar entgegenstellen, und möge es somit für die Chemie überhaupt den Nutzen stiften, den zu erreichen ich redlich bestrebt war.

Wiesbaden, im Januar 1846.

Dr. *R. Fresenius.*

Vorrede zur zweiten Auflage.

Bei der Herausgabe der zweiten Auflage meiner „Anleitung zur quantitativen chemischen Analyse“ habe ich nicht Ursache gefunden, von den früher befolgten Principien abzuweichen. — Das Buch in seiner jetzigen Gestalt ist daher in der Hauptsache ein unveränderter Abdruck der ersten Auflage. Veränderungen habe ich nur da vorgenommen, wo sich in Folge neuer Untersuchungen frühere Angaben mit Gewissheit verbessern liefsen. Sie beziehen sich jedoch nur auf Einzelnheiten, z. B. auf die Atomgewichte des Chroms und Goldes, auf die Bestimmung des Kobalts etc.

Wiesbaden, im November 1846.

Dr. *R. Fresenius.*

Inhalt.

Seite

Einleitung 1

Erste Abtheilung.
Allgemeiner Theil.

Erste Unterabtheilung.
Ausführung der Analyse.

Erster Abschnitt.
Die Operationen, §. 1 11

I. Die Quantitätsbestimmung, §. 2 11
1. Die Gewichtsbestimmung, §. 3 12
a Die Wage, § 3 12
b. Die Gewichte, §. 8 18
c. Das Wägen, §. 9 20
2. Die Volumbestimmung, §. 11 24
a. Die Messgefäfse, §. 11 24
b. Das Messen, §. 12 26

II. Das Ueberführen zu untersuchender Körper in Zustände, in welchen sie sich zur Analyse eignen, §. 13. 29
1. Die mechanische Zertheilung, §. 13 29
2 Das Trocknen, §. 14 31

III. Allgemeines Verfahren bei quantitativen Analysen §. 15 38
1. Das Abwägen der Substanz, §. 16 40
2. Die Wasserbestimmung, §. 17 40
3 Das Ueberführen in gelösten Zustand, §. 18 44
a. Directe Auflösung, §. 19 44
b. Auflösung vermittelt durch Aufschliefsung, §. 20 45
4. Das Ueberführen der aufgelösten Körper in wägbare Formen, §. 21 48
a. Abdampfen, §. 22 48
b. Fällung, §. 23 53

Seite

α. Fällung mit darauf folgender Decantation, §. 24 . . . 54
β. Fällung mit darauf folgender Filtration, §. 25 54
aa. Filtrirapparat 55
bb. Regeln beim Filtriren, §. 26 56
cc. Auswaschen, §. 27 58
dd. Behandlung der Niederschläge, §. 28 61
αα. Trocknen der Niederschläge, §. 29 61
ββ. Glühen » » §. 30 63

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien, §. 33 67

A. Reagentien auf nassem Wege 68
I. Allgemeine Reagentien 68
a. Einfache Lösungsmittel, §. 34 68
b. Chemische » §. 35 68
c. Zur Abscheidung von Körpergruppen dienende, §. 36 . . 69
II. Besondere Reagentien 71
a. Zur Abscheidung einzelner Basen dienende, §. 37 71
b. Zur Abscheidung einzelner Säuren dienende, §. 38 . . . 73

B. Reagentien auf trocknem Wege, §. 39 74

C. Reagentien zur organischen Elementaranalyse, §. 40 76

Dritter Abschnitt.

Die Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden, oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden, §. 41 80

A. Der Basen, §. 42 82
Basen der ersten Gruppe 82
1. Kali, §. 42 82
2. Natron, §. 43 84
3. Ammoniak, §. 44 86
Basen der zweiten Gruppe 87
1. Baryt, §. 45 87
2. Strontian, §. 46 88
3. Kalk, §. 47 89
4. Magnesia, §. 48 91
Basen der dritten Gruppe 92
1. Thonerde, §. 49 92
2. Chromoxyd, §. 50 93
Basen der vierten Gruppe 94
1. Zinkoxyd, §. 51 94
2. Manganoxydul, §. 52 95
3. Nickeloxydul, §. 53 97
4. Kobaltoxydul, §. 54 98
5. Eisenoxydul und 6. Eisenoxyd, §. 55 99
Basen der fünften Gruppe 100
1. Silberoxyd, §. 56 100

Seite
2. Bleioxyd, §. 57 102
3. Quecksilberoxydul und 4. Quecksilberoxyd, §. 58. . . . 104
5. Kupferoxyd, §. 59 105
6. Wismuthoxyd, §. 60 107
7. Cadmiumoxyd, §. 61 108
Basen der sechsten Gruppe. 109
1. Goldoxyd, §. 62 109
2. Platinoxyd, §. 63 110
3. Antimonoxyd, §. 64 111
4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd, §. 65 112
6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure, §. 66 113

B. Der Säuren.
Säuren der ersten Gruppe, §. 67 114
1. Säuren des Arsens, §. 67 114
2. Chromsäure, §. 67 114
3. Schwefelsäure, §. 67 115
4. Phosphorsäure, §. 67 115
5. Borsäure, §. 67 116
6. Oxalsäure, §. 67 116
7. Fluorwasserstoffsäure, §. 67 116
8. Kohlensäure, §. 67 117
9. Kieselsäure, §. 67 117
Säuren der zweiten Gruppe, §. 68 117
1. Chlorwasserstoffsäure, §. 68 117
2. Bromwasserstoffsäure, §. 68 118
3. Jodwasserstoffsäure, §. 68 118
4. Cyanwasserstoffsäure, §. 69 119
5. Schwefelwasserstoffsäure, §. 69 119
Säuren der dritten Gruppe, §. 69 119
1. Salpetersäure, §. 69 119
2. Chlorsäure, §. 69 119

Vierter Abschnitt.

Die Gewichtsbestimmung der Körper.

I. Die Gewichtsbestimmung der Basen 123
Erste Gruppe.
1. Kali, §. 71 123
2. Natron, §. 72 126
3. Ammoniak, §. 73 128
Zweite Gruppe.
1. Baryt, §. 74 130
2. Strontian, §. 75 132
3. Kalk, §. 76 134
4. Magnesia, §. 77 138
Dritte Gruppe.
1. Thonerde, §. 78 141
2. Chromoxyd, §. 79 143

Seite

Vierte Gruppe.

1. Zinkoxyd, §. 80 144
2. Manganoxydul, §. 81 147
3. Nickeloxydul, §. 82 149
4. Kobaltoxydul, §. 83 152
5. Eisenoxydul, §. 84 154
6. Eisenoxyd, §. 85 155

Fünfte Gruppe.

1. Silberoxyd, §. 86 159
2. Bleioxyd, §. 87 164
3. Quecksilberoxydul, §. 88 170
4. Quecksilberoxyd. §. 89 170
5. Kupferoxyd, §. 90 174
6. Wismuthoxyd, §. 91 178
7. Cadmiumoxyd, §. 92 180

Sechste Gruppe.

1. Goldoxyd, §. 93 181
2. Platinoxyd, §. 94 183
3. Antimonoxyd, §. 95 185
4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd, §. 96 188
6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure, §. 97 190

II. Die Gewichtsbestimmung der Säuren.

Erste Gruppe.

1. Säuren des Arsens, §. 98 193
2. Chromsäure, §. 99 193
3. Schwefelsäure, §. 100 195
4. Phosphorsäure, §. 101 196
5. Borsäure, §. 102 202
6. Oxalsäure, §. 103 204
7. Fluorwasserstoffsäure, §. 104 205
8. Kohlensäure, §. 105 207
9. Kieselsäure, §. 106 210

Zweite Gruppe.

1. Chlorwasserstoffsäure, §. 107 212
2. Bromwasserstoffsäure, §. 108 215
3. Jodwasserstoffsäure, §. 109 216
4. Cyanwasserstoffsäure, §. 110 217
5. Schwefelwasserstoffsäure, §. 111 219

Dritte Gruppe.

1. Salpetersäure, §. 112 224
2. Chlorsäure, §. 113 227

Fünfter Abschnitt.

Die Trennung der Körper.

I. Die Scheidung der Basen von einander.

Erste Gruppe.

1. Natron von Kali, §. 115 231
2. Ammoniak von Natron und Kali, §. 115 232

Seite

Zweite Gruppe.

1. Trennung der Oxyde der Gruppe II. von denen der Gruppe I., §. 116 233
2. Trennung der Oxyde der Gruppe II. von einander, §. 117 235

Dritte Gruppe.

1. Trennung der Oxyde der Gruppe III. von den Alkalien, §. 118 237
2. Trennung der Oxyde der Gruppe III. von den alkalischen Erden, §. 119 238
3. Trennung der Oxyde der Gruppe III. von einander, §. 120 240

Vierte Gruppe.

1. Trennung der Oxyde der Gruppe IV. von den Alkalien, §. 121 240
2. Trennung der Oxyde der Gruppe IV. von den alkalischen Erden, §. 122 241
3. Trennung der Oxyde der Gruppe IV. von denen der Gruppe III., §. 123 243
4. Trennung der Oxyde der Gruppe IV. von einander, §. 124 245

Anhang zur vierten Gruppe.

Prüfung des Braunsteins, §. 125 256

Fünfte Gruppe.

1. Trennung der Oxyde der Gruppe V. von denen der Gruppen I.—IV., §. 126 259
2. Trennung der Oxyde der Gruppe V. von einander, §. 127 261

Sechste Gruppe.

1. Trennung der Oxyde der Gruppe VI. von denen der Gruppen I—IV., §. 128 268
2. Trennung der Oxyde der Gruppe VI. von denen der Gruppe V., §. 129 270
3. Trennung der Oxyde der Gruppe VI. von einander, §. 130 274

II. Die Scheidung der Säuren von einander.

Erste Gruppe.

Trennung der Säuren der ersten Gruppe von einander, §. 131 279

Zweite Gruppe.

1. Trennung der Säuren der Gruppe II. von denen der Gruppe I., §. 132 284
2. Trennung der Säuren der Gruppe II. von einander, §. 133 285

Dritte Gruppe.

1. Trennung der Säuren der Gruppe III. von denen der Gruppe I. und II., §. 134 288

Anhang zu II.

1. Alkalimetrie, §. 135 und §. 136 290
2. Chlorimetrie, §. 137 299

Sechster Abschnitt.

Die organische Elementaranalyse, §. 138 305

I. Qualitative Prüfung der organischen Substanzen, §. 139 308

II. Organische Elementaranalyse im engern Sinne . . 310

Seite

A. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen, §. 140 311
a. Feste Körper.
α. Leicht verbrennliche, nicht flüchtige 311
1. Apparat und Vorbereitungen, §. 141 312
2. Ausführung, §. 141 317
β. Schwer verbrennliche, nicht flüchtige, §. 142 323
γ. Flüchtige, oder bei 100° sich verändernde, §. 143 . 324
b. Flüssige Körper.
α. Flüchtige, §. 144 325
β. Nicht flüchtige, §. 145 327
B. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen, §. 146 328
a. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in stickstoffhaltigen Körpern, §. 146 328
b. Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen . 329
α. Bestimmung aus dem Volum 329
aa. Qualitative Methode, nach Liebig, §. 147 . . . 330
bb. Quantitative Methode, nach Dumas, §. 148 . . . 333
β. Bestimmung des Stickstoffs aus dem Gewicht, §. 149 . 335
C. Analyse von schwefelhaltigen organischen Verbindungen, §. 150 340
D. Analyse von Chlor enthaltenden organischen Substanzen, §. 151 341
E. Analyse von organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten, §. 152 342

III. Atomgewichtsbestimmung der organischen Verbindungen, §. 153 343
1. Aus den Verbindungsverhältnissen mit Säuren, Basen u. s. w., §. 153. 343
2. Bestimmung des specifischen Gewichts der Dämpfe, §. 154 344
3. Aus den Zersetzungsproducten, §. 155 348

Zweite Unterabtheilung.

Berechnung der Analyse, §. 156 . . . . . .

I. Berechnung des gesuchten Bestandtheils aus der gefundenen Verbindung, und Darstellung des Gefundenen in Procenten, §. 157 349
1. Wenn die gesuchte Substanz als solche abgeschieden wurde 350
a. Bei festen Körpern, Flüssigkeiten oder Gasen, die durch Wägung bestimmt wurden, §. 158 350
b. Bei Gasen, die gemessen wurden, §. 159 351
2. Wenn die gesuchte Substanz in einer Verbindung abgeschieden wurde etc. §. 160 355
3. Bei indirecten Analysen, §. 161 358
Anhang zu I.
Mittlere Werthe, Verlust und Ueberschuss bei Analysen, §. 162 361

II. Aufstellung empirischer Formeln, §. 163 363

III. Aufstellung rationeller Formeln, §. 164. 366

Seite

IV. Berechnung der Dampfdichte flüchtiger Körper, etc. §. 165 373

Zweite Abtheilung.

Specieller Theil.

I. Analyse der Mineralwasser, §. 166 380

1. Ausführung.

A. Arbeiten an der Quelle, §. 167 380

B. Arbeiten im Laboratorium 383

I. Qualitative Analyse. §. 168 383

II Quantitative Analyse, §. 169 385

Modificationen, bedingt durch Anwesenheit eines kohlensauren Alkali's, §. 170 393

Modificationen, bedingt durch Anwesenheit von Schwefelwasserstoff, §. 171 394

2. Berechnung, Controlirung und Zusammenstellung, §. 172 395

II. Analyse der Pflanzenaschen, §. 173 401

1. Bereitung der Asche, §. 174 402

2. Bestimmung der Aschenmenge im Ganzen, §. 175 . 403

3. Eigentliche Analyse der Aschen, §. 176 404

a. Qualitative 405

b. Quantitative 406

I. Aschen mit vorwaltenden kohlensauren Alkalien und alkalischen Erden etc., §. 177 406

II. Aschen mit vorwaltenden phosphorsauren Salzen, §. 178 409

III Durch Salzsäure nicht aufschliefsbare Aschen, §. 179 . 410

4. Darstellung der Resultate, §. 180 410

III. Analyse der Bodenarten, §. 181 414

1. Qualitative, §. 182 415

2. Quantitative, §. 183 422

3. Darstellung der Resultate, §. 184 426

V. Analyse der atmosphärischen Luft, §. 185 430

Erste Methode, §. 186 430

Zweite Methode, §. 187 434

Dritte Abtheilung.

Uebungsaufgaben 437

Anhang.

I. Analytische Belege 457

II Tabellen zur Berechnung der Analysen 483

Einleitung.

Die gesammte chemische Analyse zerfällt, wie wir in der Einleitung zum ersten Theile dieses Werkchens gesehen haben, in die qualitative und in die quantitative Analyse. Die Aufgabe der ersteren ist, wie am angeführten Orte bereits erwähnt wurde, die Forschung der Art, die Aufgabe der letzteren die Ermittelung der Menge der einzelnen Bestandtheile eines zusammengesetzten Körpers. Die qualitative Analyse führt zum Ziele, indem sie uns lehrt, die unbekannten Bestandtheile in schon bekannte Formen überzuführen, so dass wir aus diesen sichere Schlüsse auf jene zu machen im Stande sind. Die quantitative Analyse erfüllt ihre Aufgabe, wenn sie uns die Mittel und Wege angiebt, die ihrer Art nach bekannten Bestandtheile in Formen oder Verbindungen zu bringen, welche erstens eine möglichst scharfe Quantitätsbestimmung zulassen und die ferner in Bezug auf das Mengenverhältniss ihrer Bestandtheile auf's genaueste bekannt sind. Diese Formen oder Verbindungen der Körper, welche sich den angegebenen Eigenschaften zufolge zur Quantitätsbestimmung eignen, sind entweder Educte aus der analysirten Verbindung oder dem zerlegten Gemenge, oder es sind Producte. Im ersteren Falle ist das gefundene Gewicht des educirten Bestandtheiles der directe Ausdruck der Menge, in welcher er in dem untersuchten Körper enthalten war, im andern Falle ergiebt sich uns die wirkliche Menge des in einer neuen Verbindung abgeschiedenen Bestandtheiles (die Quantität, in welcher er im untersuchten Körper

ursprünglich enthalten war) nicht direct, sondern erst durch eine einfache Rechnung. Ein Beispiel diene zur Erläuterung. Gesetzt, wir wollten im Quecksilberchlorid die Menge des Quecksilbers bestimmen, so könnten wir dieses erstens, indem wir aus der Lösung des Quecksilberchlorids das Quecksilber z. B. durch Zinnchlorür regulinisch ausfällten; wir könnten es ferner, indem wir die Lösung mit Schwefelwasserstoff niederschlügen und das gefällte Quecksilbersulfid dem Gewichte nach bestimmten. 100 Theile Quecksilberchlorid bestehen aus 73,84 Quecksilber und 26,16 Chlor; bei absolut genauer Ausführung müssen wir demnach durch Fällung mit Zinnchlorür von 100 Theilen Quecksilberchlorid 73,84 Th. metallisches Quecksilber erhalten. Bei gleich genauer Ausführung der andern Methode würden wir von derselben Menge Quecksilberchlorid 85,645 Th. Quecksilbersulfid bekommen. Im ersteren Falle finden wir demnach die Zahl 73,84 (das ist die Menge des Quecksilbers, welche in der zur Analyse verwendeten Quantität Quecksilberchlorid enthalten war) direct, im zweiten Falle müssen wir sie erst durch die folgende einfache Gleichung ermitteln: 100 Th. Quecksilbersulfid enthalten 86,21 Quecksilber, wie viel enthalten 85,645 Th.; — $x = 73{,}84$. — Als unumgänglich nothwendige Eigenschaften der Formen und Verbindungen, welche zur Quantitätsbestimmung dienen sollen, sind also festzuhalten, dass sie erstlich genaues Wägen zulassen und dass sie ferner ihrer Zusammensetzung nach bekannt sind. Fehlt jene Eigenschaft, so ist genaue Ausführung der Analyse an und für sich unmöglich, fehlt diese, so mangelt, im Falle man mit producirten Verbindungen zu thun hat, der zur Aufstellung der Rechnung nothwendige Ausgangspunkt. —

Der Begriff und die Aufgabe der quantitativen Analyse wäre nunmehr festgestellt, ebenso die Art, auf welche sie im Allgemeinen ihre Aufgabe erfüllt. Ehe wir weiter gehen, müssen vor Allem die Eigenschaften in Betracht gezogen werden, welche Denen zukommen müssen, die quantitativen Analysen mit Erfolg obliegen wollen. Diese Eigenschaften sind von dreierlei Art; erstens nämlich werden theoretische Kenntnisse, zweitens manuelle Geschicklichkeit und drittens strenge Gewissenhaftigkeit erfordert.

Was nun zuerst das Wissen betrifft, so muss zu den Vorkenntnissen, welche wir als zum Studium der qualitativen Analyse erforderlich anführten, das Innehaben dieser letzteren hinzukommen. Fügen wir alsdann noch einige Gewandtheit in der Ausführung einfacher Rechnungen bei, so haben wir die Summe der

zum Beginn des Studiums der quantitativen Analyse nöthigen Vorkenntnisse. Sie befähigen uns, im Verlaufe desselben die Methoden kennen und verstehen zu lernen, nach welchen Körper ihrem Gewichte nach bestimmt oder geschieden werden, — sie machen es uns möglich, die Berechnungen auszuführen, durch welche wir aus den analytischen Resultaten die Zusammensetzung der Verbindungen nach Aequivalenten finden können und durch die wir andererseits die Richtigkeit der angewendeten Trennungsmethoden zu prüfen, die gefundenen Resultate zu controliren vermögen.

Mit dem Wissen muss das Können sich vereinigen. Dieser Satz gilt im Allgemeinen bei den gesammten angewandten Wissenschaften; wenn er aber bei irgend einer insbesondere hervorgehoben zu werden verdient, so ist es bei der quantitativen Analyse der Fall. Mit den gründlichsten Kenntnissen ausgerüstet, ist man nicht im Stande zu bestimmen, wie viel Kochsalz in einer Lösung ist, wenn man nicht eine Flüssigkeit aus einem Gefäfs in ein anderes giefsen kann, ohne dass etwas wegspritzt oder ein Tropfen am Rande des Gefäfses hinabläuft u. s. w. — Die Hand muss sich die Fähigkeit erwerben, die bei quantitativen Analysen vorkommenden Operationen mit Umsicht und Geschick auszuführen, eine Fähigkeit, welche einzig und allein durch praktische Uebung erworben werden kann. —

Das Wissen und Können muss das Wollen, das redliche Streben nach der Wahrheit, die strengste Gewissenhaftigkeit ergänzen. — Jeder, der sich nur einigermafsen mit quantitativen Analysen beschäftigt hat, weifs, dass sich, besonders am Anfange, zuweilen Fälle ereignen, in denen man Zweifel hegt, ob das Resultat genau ausfallen wird, oder in denen man gewiss ist, dass es nicht sehr genau ausfallen kann. Bald ist ein wenig verschüttet worden, bald hat man durch Decrepitation einen Verlust erlitten, — bald zweifelt man, ob man sich im Wägen nicht geirrt habe, — bald stimmen zwei Analysen nicht recht überein. In solchen Fällen handelt es sich darum, dass man die Gewissenhaftigkeit habe, die Arbeit alsobald noch einmal zu machen. Wer diese Selbstüberwindung nicht hat, wer Mühe scheut, wo es sich um Wahrheit handelt, wer sich auf Schätzen und Muthmafsen einlässt, wo es die Erlangung positiver Gewissheit gilt, dem muss Fähigkeit und Beruf zur Ausführung quantitativer Analysen eben so gut abgesprochen werden, als wenn es ihm an Kenntnissen oder Geschick-

lichkeit gebräche. Wer seinen Arbeiten selbst nicht volles Vertrauen schenken, wer auf seine Resultate nicht schwören kann, der mag immerhin zu seiner Uebung analysiren, nur hüte er sich, seine Resultate als sicher zu veröffentlichen oder anzuwenden, es dürfte ihm nicht zum Vortheil, der Wissenschaft aber würde es nur zum Nachtheil gereichen.

Fragen wir nun, mit welchen Körpern sich die quantitative Analyse beschäftige, so können wir, abgesehen davon, dass in der vorliegenden Anleitung. nur die in der Pharmacie, den Künsten und Gewerben vorkommenden Stoffe berücksichtigt werden, allgemeinhin antworten, sie beschäftige sich mit Allem, was überhaupt körperlich sei. Will man aber eintheilen, so kann man, ohne die Materie specieller in's Auge zu fassen, sagen, sie beschäftige sich einerseits mit der Analyse von gemengten Substanzen, andererseits mit der Zerlegung chemischer Verbindungen. So unbegründet diese Eintheilung auch auf den ersten Blick erscheinen mag, so muss sie doch festgehalten werden, wenn wir uns von dem Werthe und Nutzen der quantitativen Analyse ein klares Bild verschaffen wollen; sie muss es um so mehr, da in den beiden Fällen der Zweck der Analyse ein verschiedener ist, da in beiden die Richtigkeit der Analysen auf verschiedene Art controlirt wird und da die quantitative Analyse im einen Falle, man kann so sagen, in der Regel der Wissenschaft, im andern Falle aber im Durchschnitt Zwecken des Lebens dient. Analysire ich z. B. die Salze einer Säure, so kann ich aus den Resultaten die Constitution der Säure, ihr Mischungsgewicht, ihre Sättigungscapacität u. s. w. finden, oder mit anderen Worten ich kann eine Reihe von Fragen beantworten, welche für die Theorie von Wichtigkeit sind. Analysire ich hingegen Schiefspulver, Metalllegirungen, gemengte Arzneimittel u. s. w., so ist mein Zweck ein anderer, ich will alsdann durch meine Resultate keine theoretischen Fragen der Chemie lösen, sondern ich strebe danach, entweder Künsten und Gewerben, oder auch anderen Wissenschaften einen Dienst zu leisten. Will ich meine Resultate einer Controle unterwerfen, so kann ich im ersten Falle meistens den Weg der stöchiometrischen Berechnung wählen, im letzteren aber müssen die Resultate durch Wiederholung der Analyse Bestätigung erhalten.

Wenn wir das eben Angeführte richtig erwägen, so muss uns die aufserordentliche Wichtigkeit der quantitativen Analyse klar vor Augen treten, es muss uns deutlich werden, wie sie die Chemie

erst zur Wissenschaft gemacht hat, indem sie uns die Ausgangspunkte zur Ermittelung der Gesetze bot, nach welchen sich die Elemente vereinigen und umsetzen. Die ganze Stöchiometrie ist auf ihre Resultate gegründet, alle rationellen Ansichten über die Constitution der Verbindungen stützen sich darauf, als auf die einzige feste und sichere Basis. — Für die Chemie als Wissenschaft ist sonach die quantitative Analyse der stärkste und mächtigste Hebel, für die Chemie in ihrer Anwendung auf das Leben, auf andere Wissenschaften, Künste und Gewerbe ist sie es in nicht geringerem Grade. Dem Mineralogen giebt sie Aufschluss über die wahre Natur der Mineralien, sie giebt ihm Haltpunkte zur Erkennung und Eintheilung derselben, dem Physiologen ist sie ein nicht zu entbehrendes Hülfsmittel; der Landwirthschaft wird daraus, Niemand kann daran zweifeln, in kurzer Frist unberechenbarer Vortheil erwachsen. Der Nutzen, den sie der Medicin, der Pharmacie und Technik direct und indirect gewährt, bedarf am wenigsten der Auseinandersetzung. — Jede Wirkung aber hat ihre Gegenwirkung. Die quantitative Analyse gab der Stöchiometrie ihre Begründung, die stöchiometrischen Gesetze aber geben uns ein Mittel ab, die Resultate der Analysen auf eine Weise zu controliren, wodurch sie erst den Grad von Zutrauen erhalten konnten, welchen wir ihnen jetzt in den meisten Fällen zu schenken berechtigt sind. — Die quantitative Analyse förderte die Industrie, dafür erhalten wir jetzt Platin-, Glas- und Porzellan-Gefäfse u. s. w. von einer Vollkommenheit und Zweckmäfsigkeit, ohne welche eine so genaue Ausführung chemischer Analysen, wie wir sie jetzt gewohnt sind, aufserordentlich schwierig, um nicht zu sagen unmöglich wäre.

So sehr aber auch hierdurch die quantitative Analyse erleichtert wird, so bleibt sie immerhin ein sehr zeitraubendes Geschäft, besonders da man von Anfang bei ihrer Ausführung nicht Vielerlei zugleich vornehmen kann, ohne die Genauigkeit des Resultates mehr oder weniger zu beeinträchtigen. Jedem, der sich mit ihrer Erlernung beschäftigen will, rathe ich daher, sich mit einem gehörigen Vorrath von Geduld zu wappnen, damit sie ihm auf dem Wege alsdann nicht mangle.

Die Erwerbung der nothwendigen Sicherheit in der quantitativen Analyse, die Aneignung des unentbehrlichen, auf erhaltene Resultate gegründeten Selbstvertrauens ist ein Ziel, welches nicht stürmend erreicht werden kann, sondern zu dem man nur allmälig und Schritt vor Schritt gelangt. — So mechanisch und somit ermüdend

und langweilig nun aber auch die Ausführung in der Regel erscheinen mag, so lohnend sind gute Resultate, so unangenehm freilich andererseits ungenaue. Wer sich daher das Studium der quantitativen Analyse zu einem nach Möglichkeit angenehmen machen will, der bestrebe sich, durch strenges, fast scrupulöses Einhalten aller Bedingungen gleich von Anfang, wenn auch mit gröfserem Zeitaufwande, gute Resultate zu erhalten. Ich kenne kaum einen aus praktischen Arbeiten unmittelbar hervorgehenden Lohn, welcher angenehmer wäre als der, recht übereinstimmende Analysen, recht genaue Resultate zu erhalten. Sie tragen ihren Lohn in sich und sind, selbst abgesehen von den dadurch zu erreichenden Zwecken, eine schöne Genugthuung für die verwendete Zeit und Mühe.

Die Körper, mit denen wir uns in dieser Anleitung beschäftigen werden, sind folgende:

I. Metalloide.

Sauerstoff, Wasserstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor, Jod, Brom, Fluor, Stickstoff, Bor, Kiesel, Kohlenstoff.

II. Metalle.

Kalium, Natrium, Baryum, Strontium, Calcium, Magnesium, Aluminium, Mangan, Eisen, Nickel, Kobalt, Zink, Cadmium, Wismuth, Zinn, Kupfer, Blei, Silber, Gold, Platin, Quecksilber, Chrom, Antimon, Arsenik.

Bevor wir nun zur Betrachtung des Einzelnen übergehen, ist es vor Allem nothwendig, eine deutliche Uebersicht über das ganze Gebiet, über die Summe des zu Erlernenden zu erlangen. Diese Uebersicht gewinnen wir, indem wir die dem Werke zu Grunde liegende Eintheilung in's Auge fassen.

Es zerfällt vor Allem in drei Hauptabtheilungen. Die erste handelt von der quantitativen Analyse im Allgemeinen und bespricht in 2 Unterabtheilungen zuerst die Ausführung, sodann die Berechnung der Analysen, — die zweite umfasst die Darlegung specieller analytischer Methoden und die dritte enthält eine Anzahl sorgfältig ausgewählter Aufgaben, welche bei Erlernung der quantitativen Analyse zweckmäfsig zu Grunde gelegt werden können.

Ein klareres Bild dieser Eintheilung wird die folgende Uebersicht gewähren.

Allgemeiner Theil.

A. Ausführung der Analyse.

1. Operationen.
2. Reagentien.
3. Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.
4. Gewichtsbestimmung der Körper in einfachen Verbindungen.
5. Trennung der Körper.
6. Organische Elementaranalyse.

B. Berechnung der Analysen.

II. Specieller Theil.

1. Analyse der Mineralwasser.
2. Analyse der Pflanzenaschen.
3. Analyse der Bodenarten.
4. Analyse der atmosphärischen Luft.

III. Uebungsaufgaben.

Anhang.

1. Analytische Belege.
2. Tabellen zur Berechnung der Analysen.

Erste Unterabtheilung.

Ausführung der Analyse.

Erster Abschnitt.

Die Operationen.

§. 1.

Die meisten der bei quantitativen chemischen Analysen vorkommenden Operationen sind ihrem Begriff und ihrer Aufgabe nach bereits in dem ersten Abschnitte des propädeutischen Theiles meiner Anleitung zur qualitativen chemischen Analyse abgehandelt worden; wir haben daher hier nur die der quantitativen Analyse eigenthümlichen in Betracht zu ziehen, wobei uns zugleich Gelegenheit gegeben sein wird, auf das aufmerksam zu machen, was, in Erwägung des besonderen Zwecks, bei der Ausführung der allgemeinen chemischen Operationen berücksichtigt werden muss. — Operationen, welche nur bei gewissen besonderen Bestimmungs- oder Scheidungs-Methoden vorkommen, werden nicht hier, sondern unten an den betreffenden Stellen besprochen.

§. 2.

I. Die Quantitätsbestimmung.

Die Quantitätsbestimmung der Körper geschieht bei der chemischen Analyse in der Regel durch Wägen, bei Gasen und Flüssigkeiten in manchen Fällen durch Messen. Die Richtigkeit der Resultate ist von der Genauigkeit des Wägens und Messens sowohl des zur Untersuchung verwendeten Körpers, als auch der erhaltenen Educte oder Producte geradezu abhängig, es muss daher beiden Operationen von Seiten des Analytikers die gröfste Aufmerksamkeit geschenkt werden. Die Wichtigkeit des Gegenstandes mag es entschuldigen, wenn wir demselben etwas mehr Raum gestatten, als es vielleicht die Consequenz erheischt.

§ 3.

1. Die Gewichtsbestimmung.

Die genaue Ausführung dieser Operation wird durch den Besitz einer guten Wage und richtiger Gewichte bedingt. Bevor wir daher das bei dem Wägen selbst zu Bemerkende in Betracht ziehen, müssen wir vor Allem die Apparate dazu näher in's Auge fassen.

a. Die Wage.

Wenn gleich die Theorie der Wage in das Gebiet der Physik, und daher eine ausführliche Auseinandersetzung derselben nicht hierher gehört, so dürfte doch eine Hervorhebung dessen, was man vor Allem im Gedächtnisse haben muss, sowohl wenn man eine Wage auf ihre Brauchbarkeit zu analytischen Zwecken prüfen, als auch wenn man beim Wägen sich vor Fehlern sicher stellen will, nicht am unrechten Orte sein. Die Erfahrung spricht dafür, dass nicht alle jungen Chemiker davon die nöthige völlig klare Anschauung haben.

Die Brauchbarkeit und Güte einer Wage ist von zwei Punkten abhängig, nämlich erstens von ihrer Richtigkeit und zweitens von ihrer Empfindlichkeit.

§. 4.

Die Richtigkeit einer Waage ist durch folgende Umstände bedingt:

α. Der mittlere Aufhängepunkt der Wage muss über ihrem Schwerpunkte liegen. — Dieser Umstand bedingt weniger die Richtigkeit einer Wage, als vielmehr die Thatsache, dass man mit einer Wage überhaupt wägen kann. Denn fiele der Schwerpunkt der Wage in den Stützpunkt, wäre also die Schwere des ganzen Systems gleichförmig um einen Punkt, um den Aufhängepunkt, vertheilt, so würde ja die Wage bei gleicher Belastung beider Schalen in jeder Stellung verharren, die sie bekäme; es wäre ja alsdann kein Grund vorhanden, warum der Wagbalken horizontale Lage annehmen sollte, die Wage würde nicht schwingen, das Wägen wäre somit unmöglich. — Fiele aber der Schwerpunkt gar über den Aufhängepunkt, so wäre es kaum möglich, den Wagbalken horizontal zu stellen, das heifst, er würde in dieser Lage nur so lange beharren, als sich der Schwerpunkt ganz senkrecht über dem Stützpunkte befände.

Jede Belastung auf der einen Seite, jeder Hauch oder Anstofs, der dieses Balanciren störte, würde zur Folge haben, dass der Wagbalken auf die eine Seite fiele, ohne in seine ursprüngliche Stellung zurückzukehren. — Fällt aber der Schwerpunkt unter den Stützpunkt, so muss der Wagbalken bei gleicher Belastung der Schalen horizontale Lage annehmen. Die Wage stellt ja alsdann ein Pendel dar, dessen Länge gleich der Länge der Linie ist, welche den Schwerpunkt mit dem Stützpunkt verbindet, und dessen Richtungslinie mit dem Wagbalken in jeder Stellung desselben rechte Winkel bildet. Wie nun eine an einem Faden aufgehängte Kugel, wenn sie einen Anstofs erhält, nach vollendeten Schwingungen stets wieder senkrecht unter den Aufhängepunkt zu stehen kommt, so muss auch eine Wage, welche einmal in's Gleichgewicht gesetzt ist, wenn sie einen Anstofs bekommt, immer wieder in die ursprüngliche Gleichgewichtsstellung zurückkehren, das heifst, ihr Schwerpunkt muss senkrecht unter den Stützpunkt fallen, ihr Balken folglich die wagerechte Stellung einnehmen.

β. Die Aufhängepunkte der Wagschalen müssen mit dem mittleren Aufhängepunkt in einer Ebene liegen; denn fallen sie über dieselbe, so wird bei zunehmender Belastung der Schalen der Schwerpunkt des ganzen Systems, welcher ursprünglich unter dem mittleren Aufhängepunkt liegt, fortwährend in die Höhe rücken, er wird sich dem Stützpunkte fortwährend nähern; denn das Gewicht, welches auf die Schalen drückt, vereinigt sich ja in den relativ hochgelegenen Aufhängepunkten derselben. Bei einem gewissen Maafs der Belastung wird sonach die Wage plötzlich zu schwingen aufhören, nämlich dann, wenn der Schwerpunkt bis in den Stützpunkt hinaufgerückt ist; bei noch gröfserer Belastung wird der Schwerpunkt über den Stützpunkt fallen, die Wage wird überschnappen. — Sind hingegen die Aufhängepunkte der Schalen tiefer gelegen als der Stützpunkt, so wird der Schwerpunkt des Systems bei zunehmender Belastung der Schalen fortwährend tiefer rücken, die Pendellinie wird somit verlängert, es wird gröfsere Kraft erfordert, das längere Pendel nunmehr zu gleichem Ausschlag zu bringen, die Wage wird bei wachsender Belastung mehr und mehr unempfindlich und träge. — Liegen aber alle drei Schneiden in einer Ebene, so hat zunehmende Belastung zwar eine fortwährende Näherung des Schwerpunktes zum Stützpunkt zur Folge, niemals aber kann er ihn ganz erreichen, niemals wird die Wage ganz zu schwingen aufhören, eben so wenig wird ihre Empfindlichkeit abnehmen, sie

wird im Gegentheile gesteigert, eine Steigerung, welche jedoch durch andere Umstände compensirt wird. —

γ. Der Wagbalken muss eine solche Festigkeit und Starrheit haben, dass er bei dem Maximum des Gewichts, womit die Wage hinsichtlich ihrer ganzen Construction überhaupt belastet werden darf, durchaus keine merkliche Biegung erleidet, — denn biegt sich der Balken, so kommen die Endschneiden ja tiefer zu liegen, als die Mittelschneide, die Wage wird also bei zunehmender Belastung fortwährend träger werden, wie wir so eben gesehen haben. Durch zweckmäfsige Construction des Balkens muss diesem Uebelstande daher vorgebeugt sein. Die geeignetste Form desselben ist die eines gleichschenklichen, stumpfwinklichen Dreiecks, oder einer Raute.

δ. Die Arme der Wage müssen gleichlang, d. h. die Aufhängepunkte der Schalen müssen gleichweit vom mittleren Stützpunkte entfernt sein, — denn ist die Entfernung eine ungleiche, so wirkt ja, wenn man beide Schalen mit zwei gleichen Gewichten belastet, das eine an einem längeren Hebelarm, folglich wird die Wage alsdann nicht einstehen, sondern nach der Seite des längeren Armes ausschlagen.

§. 5.

Die Empfindlichkeit einer Wage hängt vorzüglich von drei Umständen ab.

α. Die Reibung der Schneiden auf ihren Pfannen muss möglichst gering sein, — was sowohl durch die Form beider, als auch durch das Material, aus dem sie gemacht sind, bedingt ist. Die Schneiden müssen von gutem Stahl, die Pfannen können aus demselben gearbeitet sein, besser ist es aber, wenn wenigstens die mittlere Schneide auf Steinunterlagen und zwar völlig ebenen liegt. Um es sich klar zu machen, warum auch die Endschneiden so wenig wie möglich Reibung haben dürfen, braucht man sich nur zu erinnern, was vorgehen würde, wenn die Schalen an starren Stäben in unbeweglichen Punkten befestigt wären. Eine Wage könnte dann unmöglich empfindlich sein, denn legte man auf die eine Seite ein Gewicht, so würde dies zwar Veranlassung sein, dass sich die belastete Schale senkte, dass man also einen Ausschlag erhielte; diese Veranlassung würde aber alsobald dadurch compensirt werden, dass sich die belastete Schale, da sie mit dem Balken fortwährend einen rechten Winkel

zu machen gezwungen ist, nach innen, die entgegengesetzte aber nach aufsen richtete, wodurch begreiflicherweise die Wage in der Art ungleicharmig würde, dass das aufgelegte Gewicht am kürzeren Arme wirkte. — Je gröfser nun die Reibung an den Endschneiden ist, um so mehr nähert sich die Wage dem beschriebenen Zustande, um so unempfindlicher muss sie folglich werden.

β. Der Schwerpunkt der Wage muss dem Stützpunkte möglichst nahe liegen. — Je näher er demselben liegt, um so kürzer wird ja das Pendel. Wie nun eine an einem kleinen Faden aufgehängte Kugel durch gleichen Anstofs in einem weit gröfseren Winkel von ihrer senkrechten Lage entfernt wird, als eine an einem langen Faden befindliche, so muss ja auch eine Wage durch ein gleiches Uebergewicht auf einer Seite um so mehr aus ihrer Gleichgewichtsstellung entfernt werden, je kürzer die Linie, an der das Pendel schwingt, je kleiner der Abstand des Schwerpunktes vom Stützpunkt. — Wir haben oben gesehen, dass bei einer Wage, deren mittlerer Stützpunkt mit den Aufhängepunkten der Schalen in einer Ebene liegt, durch Belastung der Schalen der Schwerpunkt fortwährend hinaufrückt; eine gute Wage wird also durch Belastung einerseits empfindlicher, andererseits durch vermehrte Reibung ungefähr in demselben Grade minder empfindlich, d. h. ihre Empfindlichkeit wechselt nicht mit der Belastung.

γ. Der Wagbalken muss möglichst leicht sein. — Inwiefern dies auf die Empfindlichkeit der Wage influirt, geht aus den eben angestellten Betrachtungen hervor. Wir haben gesehen, dass eine Wage bei zunehmender Belastung einerseits empfindlicher werden muss, wenn ihre Empfindlichkeit im Ganzen nicht abnehmen soll, und dass dieses dadurch geschieht, dass sich der Schwerpunkt mit zunehmender Belastung dem Stützpunkte fortwährend nähert. Je gröfser nun das Gewicht des Wagbalkens an und für sich, um so weniger wird eine auf beide Schalen aufgelegte gleiche Belastung den Schwerpunkt des ganzen Systems ändern, um so langsamer wird sich der Schwerpunkt dem Stützpunkte nähern, um so weniger die vermehrte Reibung compensirt werden, um so unempfindlicher die Wage sein.

§. 6.

Nach diesen Vorausschickungen können wir nun ohne Weiteres zur Prüfung einer Wage hinsichtlich ihrer Brauchbarkeit zu analytischen Zwecken übergehen, nachdem wir zuvor auf fol-

gende der Erfahrung entnommene und durch den blofsen Augenschein wahrzunehmende Umstände aufmerksam gemacht haben.

1) Für bei weitem die meisten Zwecke genügt eine Wage, welche mit 70—80 Grammen auf jeder Schale belastet werden kann.

2) Die Wage muss zum Schutz gegen Staub mit einem Glaskasten umgeben sein. Es ist nothwendig, dass derselbe nicht zu klein, namentlich seine Seitenwände nicht zu nahe an den Schalen sind. Es ist zweckmäfsiger, wenn die vordere Glaswand aus drei Theilen besteht, deren mittelster feststeht, während sich die seitlichen wie Thüren öffnen, als wenn dieselbe ein Ganzes und zum Schieben eingerichtet ist.

3) Es ist unerlässlich, dass die Wage eine gute Arretirung habe, das heifst, dass sie, während des Auflegens der Gewichte, in unbeweglichen Zustand versetzt werden kann. Die gewöhnlichste Art der Arretirung ist die, dass der Wagbalken gehoben und somit die Mittelschneide von der Pfanne genommen wird, während die Schalen in der Schwebe bleiben; — andere Einrichtungen setzen die Schalen auf, ohne die Mittelschneide von der Pfanne zu entfernen; — die beste Vorrichtung ist die, welche die Mittelschneide sammt den Endschneiden aushebt und die Schalen gleichzeitig festhält. — Sehr zweckmäfsig ist est, wenn die Arretirung bei völligem Verschluss des Glaskastens geleitet werden kann.

4) Es ist nothwendig, dass die Wage einen Index habe, welcher ihre Schwankungen an einem Gradbogen anzeigt, und zweckmäfsiger, wenn dieser sich unten, als wenn er sich zur Seite befindet.

5) Es ist nothwendig, dass die Wage mit einem Pendel oder mit zwei Wasserwagen versehen ist, damit die 3 Schneiden in eine Horizontalebene gelegt werden können, und zweckmäfsig, wenn der Kasten zu diesem Behufe auf 3 Schrauben ruht.

6) Es ist sehr bequem und zeitersparend, wenn der Wagbalken eine Decimaltheilung hat, so dass mit Centigrammhäkchen Milligramme und deren Bruchtheile gewogen werden können.

7) Es ist nothwendig, dass die Wage mit einer Schraube zur Regulirung des Schwerpunktes, ferner mit 2 anderen zur Herstellung der Gleicharmigkeit versehen ist.

§. 7.

Die Richtigkeit und Empfindlichkeit einer Wage erforscht man durch folgende Versuche:

1) Man bringt die Wage, falls die Schalen nicht völlig gleich sind, durch Stanniolstreifchen oder dergl. ganz genau in's Gleichgewicht und beschwert alsdann eine Schale mit einem Milligramm. Soll die Wage brauchbar sein, so muss sie einen deutlichen, beträchtlichen Ausschlag geben. Gute chemische Wagen zeigen $^1/_{10}$ Milligramm mit völliger Bestimmtheit an.

2) Man beschwere die Wage auf beiden Seiten mit dem Maximum der Gewichte, welche sie nach ihrer ganzen Construction zu tragen bestimmt ist, mache die Schalen völlig gleich und lege alsdann auf die eine 1 Milligramm. Der zu erhaltende Ausschlag muss dem in 1) erhaltenen etwa gleich sein. (Bei den meisten Wagen ist er etwas kleiner.)

3) Man bringe die Wage (wenn nöthig) durch ein während des ganzen Versuchs unverrückt bleibendes Gewicht in völliges Gleichgewicht, lege alsdann auf jede der beiden Schalen ein gleichnamiges Gewicht, z. B. 50 Gramm, und bringe die Wage nöthigenfalls durch zugelegte kleine Gewichte völlig in's Gleichgewicht. Alsdann vertausche man die Gewichte, so dass dasjenige, welches zuvor auf der linken Schale lag, nunmehr auf die rechte kommt und umgekehrt, und beobachte, ob sich ein Ausschlag zeigt. Eine völlig gleicharmige Wage darf keinen zeigen.

4) Man bringe die Wage völlig in's Gleichgewicht, arretire sie alsdann, lasse wieder schwingen bis zum Einstehen und wiederhole dies öfter. Eine gute Wage wird natürlich immer wieder völliges Gleichgewicht zeigen. Eine solche, deren Endschneiden dem darauf ruhenden Haken zu viel Spielraum gewähren, so dass er seine Lage ein wenig ändern kann, zeigt merkliche Differenzen. Dieser Fehler ist nur bei manchen Constructionen möglich.

Von diesen Proben muss eine brauchbare Wage die erste, zweite und letzte bestehen, eine geringe Ungleicharmigkeit hingegen schadet wenig, da sich die Fehler, welche daraus hervorgehen können, durch die Art des Wägens völlig beseitigen lassen.

§. 8.

b. Die Gewichte.

Es ist an und für sich völlig gleichgültig, welche Einheit den anzuwendenden Gewichten zu Grunde liegt. Die grofse Bequemlichkeit jedoch, welche das Grammgewicht beim Aufschreiben, sowie bei den Rechnungen mit Bruchtheilen gewährt, hat veranlasst, dass sich die meisten Chemiker keines andern als des erwähnten bedienen.

Ob das Gramm, seine Multipla und Bruchtheile in der That einem normalen Grammgewichte völlig gleichkommen oder nicht, ist für den wissenschaftlichen Gebrauch in der Regel völlig gleichgültig, — absolut nothwendig aber ist es, dass die Gewichte unter sich genau übereinstimmen, das heifst, dass 1 Milligramm wirklich genau der tausendste, 1 Centigramm genau der hundertste Theil, das Fünfgrammstück genau das Fünffache etc. des Grammstückes ist.

Ehe wir von der Prüfung der Gewichte auf ihre Richtigkeit in diesem Sinne sprechen, machen wir noch auf folgende Punkte aufmerksam.

1) Gewichte, welche von 50 Gramm herab bis auf 1 Milligramm gehen, sind für bei weitem die meisten Zwecke völlig ausreichend.
2) Es ist nothwendig, dass die Gewichte in einem gut schliefsenden Etui aufbewahrt werden, und zweckmäfsig, wenn auch von den kleinen Gewichten jedes ein abgesondertes Fach hat.
3) In Bezug auf die Form der Gewichte bemerke ich, dass mir die der sogenannten Berliner Gewichte (aus den Werkstätten von Oertling, Kleiner etc.) für häufigen Gebrauch die zweckmäfsigste scheint. Die gröfseren Gewichte bilden kurze Cylinder mit oben befindlicher Handhabe, die kleinen viereckige, an einem Eck aufgebogene Blechstücke. Zweckmäfsig ist es, wenn das Blech, aus dem sie gefertigt sind, nicht zu dünn und die Gefache, in denen sie liegen, nicht zu klein sind, denn im andern Falle bekommen sie, meist schon nach kurzem Gebrauch, ein zerknittertes und unkenntliches Aussehen. Jedes Gewicht (die Milligramme ausgenommen) muss deutlich bezeichnet sein.
4) In Bezug auf das Material bemerke ich, dass, wenn sich auch Bergkrystall zur Darstellung von Normalgewichten sicher

am besten eignet, er doch zur Anfertigung der zum Gebrauch bei chemischen Arbeiten bestimmten Gewichte der Kostspieligkeit und der unbequemen Form der Stücke halber minder passend erscheint. — Gewichte von Platin würden, wenn sie nicht zu theuer wären, ihrer Unveränderlichkeit halber sicher allgemein im Gebrauche sein; in der Regel begnügt man sich damit, die Gewichte von 1 Gramm herab von Platinblech, die anderen von Messing zu machen. — Solche Gewichte müssen gegen saure etc. Dämpfe sorgfältig geschützt werden, wenn sie richtig bleiben sollen; unhaltbar aber ist die Meinung, dass Gewichte, welche schwach angelaufen sind (es lässt sich dies auf die Dauer kaum vermeiden), unbrauchbar seien. Ich habe viele derartige Gewichte nachgewogen und dieselben unter einander noch in derselben Uebereinstimmung gefunden wie vorher. Der Ueberzug, der das Angelaufensein bedingt, ist so unendlich dünn, dass die dadurch verursachte Gewichtsdifferenz selbst auf sehr feinen Wagen noch nicht merklich ist. — Sehr zweckmäfsig ist es, die Messinggewichte vor dem letzten Justiren galvanisch zu vergolden.

Die Prüfung der Gewichte auf ihre Uebereinstimmung unter einander wird gar häufig in falscher Weise vorgenommen. Nur folgendermafsen erlangt man das gewünschte Resultat:

Man legt auf die eine Schale einer fein ziehenden Wage 1 Grm. und bringt die Wage durch Auflegen einer beliebigen Tara (Messingblech, zuletzt Stanniol, — nicht Papier, was Feuchtigkeit anzieht) völlig in's Gleichgewicht, alsdann nimmt man das Gramm weg, vertauscht es zuerst mit den anderen Grammstücken, dann mit derselben Gewichtsgröfse in kleinen Gewichten und beobachtet jedesmal, ob die Wage einen Ausschlag giebt und welchen. In gleicher Weise vergleicht man sodann, ob das Zweigrammstück so viel wiegt als 2 einzelne Gramme, das Fünfgrammstück so viel als die drei einzelnen Gramme und das Zweigrammstück, das Zehngrammstück so viel als 10 Gramme in kleinem Gewicht u. s. w. — Soll das Gewicht brauchbar sein, so dürfen sich bei den kleineren Gewichten auf einer $^1/_{10}$ Milligramm ausschlagenden Wage gar keine Differenzen zeigen; bei Vergleichung der gröfseren Gewichte mit allen kleineren mögen Differenzen von $^1/_{10}$—$^2/_{10}$ Milligramm eher übersehen werden. Stellt man seine Anforderungen höher, so muss man sich die Mühe nehmen, die Gewichte selbst zu justiren; denn die aus den Werkstätten

selbst sehr renommirter Mechaniker hervorgehenden Gewichte werden alsdann selten die Probe bestehen. — Ich mache darauf aufmerksam, dass man die Prüfung der Gewichte niemals unterlassen darf, wenn sie auch aus einer berühmten Werkstätte hervorgegangen sind. Die Erfahrung hat mich gelehrt, dass man auch unter solchen oft ziemlich ungenaue, ja völlig unbrauchbare findet. — Beim Ankauf eines wahrhaft guten Gewichtes lasse man sich durch den Preis, wenn er auch hoch ist, nicht zurückschrecken, denn ein gutes Gewicht ist viel, ein ungenaues nichts werth.

§. 9.

c. Das Wägen.

Es wird unten von den besonderen Methoden gesprochen werden, welche beim Abwägen verschiedener Substanzen zu befolgen sind; hier handeln wir nur von dem Wägen als solchem.

Man kann zwei verschiedene Methoden anwenden, um das Gewicht eines Körpers zu bestimmen; die eine könnte man directe Wägung nennen, die andere heifst Wägung durch Substitution.

Bei der directen Wägung kommt die Substanz auf die eine Wagschale zu liegen, das Gewicht auf die andere; es ist dabei Mancherlei zu beobachten.

Wenn eine Wage ganz gleicharmig und die Schalen völlig gleich sind, so ist es gleichgültig, auf welche Seite man bei verschiedenen, zu einem Versuch gehörigen Wägungen die Substanz legt. Man kann sie jetzt auf der rechten, dann auf der linken Seite wägen ohne Nachtheil. Ist aber eine oder die andere der angegebenen Bedingungen nicht erfüllt, so muss die Substanz immer auf dieselbe Schale gelegt werden, wenn man richtig wägen will.

Setzen wir den Fall, wir wollten 1 Grm. einer Substanz abwägen und dieselbe dann in 2 gleiche Theile theilen. Unsere Wage aber sei zwar im Gleichgewicht, aber ungleicharmig, so zwar, dass der linke Schenkel 99 Millimet., der rechte 100 Millim. lang sei. Wir legen zuerst auf die linke Schale ein Grammgewicht und bringen dann auf die rechte Schale Substanz bis zum Gleichgewichte.

Nach dem Satze »am Hebel sind die Massen im Gleichgewicht, wenn die Producte derselben in ihre Entfernungen vom Unterstützungspunkte gleich sind« haben wir demnach auf der rechten Schale 0,99 Grm. Substanz, denn $99 . 1{,}00 = 100 . 0{,}99$.

Wenn wir nun, um die Hälfte abzuwägen, auf die linke Schale 0,5 Grm. legen und von der auf der rechten befindlichen Substanz bis zum Gleichgewicht wegnehmen, so bleiben darauf 0,495, und eben so viel haben wir weggenommen, das heifst mit anderen Worten, wir haben unsern Zweck in Bezug auf relative Gewichtsgröfsen vollkommen erreicht, und dass es auf absolute bei wissenschaftlichen Arbeiten in der Regel nicht ankommt, haben wir bereits oben erwähnt. — Legten wir aber, um die Hälfte abzuwägen, auf die rechte Schale 0,5 Grm. und brächten von den 0,99 Grm. der abgewogenen Substanz auf die linke bis zum Gleichgewicht, so hätten wir darauf 0,505 Grm., denn

$$100 \,.\, 0{,}500 = 99 \,.\, 505$$

wir hätten also 0,505 — 0,495, d. i. 0,10 Grm. falsch gewogen.

Wenn eine Wage gleicharmig, aber nicht genau im Gleichgewicht ist, so kann auf derselben nur dann eine Substanz richtig abgewogen werden, wenn man dieselbe in einem Gefäfse wägt (siehe §. 10. 4). Dass man hierbei die Gewichte immer auf dieselbe Schale legen müsse, und dass die Differenz der Schalen sich während einer Versuchsreihe nicht ändern dürfe, liegt auf der Hand.

Aus dem Gesagten ergeben sich zwei Regeln:

1) Es ist unter allen Umständen am besten, sich daran zu gewöhnen, die Substanz beim Wägen immer auf dieselbe Schale zu legen.

2) Es ist, wenn man eine Wage zum alleinigen Gebrauch hat und demnach sicher sein kann, dass sich während der Dauer einer Analyse in keiner Weise etwas daran ändert, nicht nothwendig, sie am Anfang in's Gleichgewicht zu bringen, während dies ohne Widerrede geschehen muss, wenn in Bezug auf den Gleichgewichtszustand der Wage dadurch, dass Viele darauf wägen, eine Veränderung vorgehen kann.

Nicht allein relativ, sondern auch absolut genaue Wägungen erhält man durch die Substitutionswägung. Es ist hierbei völlig gleichgültig, ob die Wage ganz gleicharmig ist oder nicht, ebenso ob die Schalen gleich oder ungleich schwer sind.

Um sie auszuführen, bringt man das Abzuwägende, sagen wir einen Platintiegel, auf die eine Schale, auf die andere eine beliebige Tara bis zum völligen Gleichgewicht, alsdann nimmt man den Tiegel weg und legt an seine Stelle Gewichte bis zum Gleichgewicht. Man ersieht auf den ersten Blick, dass die aufge-

legten Gewichte unter allen Umständen das wirkliche Gewicht des Tiegels mit absoluter Schärfe angeben. Bei Wägungen, die eine möglichst grofse Genauigkeit erfordern, z. B. bei Atomgewichtsbestimmungen, bedient man sich immer dieser Methode. Ihre Ausführung kann man abkürzen, wenn man sich eine ihrem Wirkungswerthe auf der einen, sagen wir der rechten, Schale nach genau bekannte Tara für die linke hält, welche schwerer ist, als die abzuwägende Substanz. Man ersieht leicht, dass man durch Abziehen der zu letzterer bis zum Gleichgewichte zu legenden Gewichte von dem bekannten Gewichte der Tara die absolute Gewichtsgröfse der Substanz und zwar durch eine Wägung erfährt.

§. 10.

Als wohl zu beachtende Regeln beim Wägen erwähne ich folgende:

1) Wenn man bei dem Auflegen der Gewichte das Ziel schnell und sicher erreichen will, muss man dabei nicht bald ein grofses, bald ein kleines Gewicht probiren, sondern streng systematisch verfahren, so dass man das zu findende Gewicht in immer engeren Grenzen kennen lernt, bis man es zuletzt genau hat. Ein Tiegel wiegt z. B. 6,627 Grm. Wir legen auf die andere Schale 10 Grm. Es ist zu viel, die nachfolgende Gröfse 5 Grm. ist zu wenig, jetzt 7 Grm. zu viel, dann 6 Grm. zu wenig, 6,5 zu wenig, 6,7 zu viel, 6,6 zu wenig, 6,65 zu viel, 6,62 zu wenig, 6,63 zu viel, 6,625 zu wenig, 6,627 recht. Ich habe, um das Princip klar zu machen, einen möglichst complicirten Fall gewählt, ich kann aber bestimmt versichern, dass man durch diese Art des Gewichtauflegens im Durchschnitt in der halben Zeit wägt, als wenn man ohne Regel probirt. Zu einer Wägung bis auf $^1/_{10}$ Milligramm genau braucht man nach diesem Verfahren auf einer nicht allzu langsam schwingenden Wage bei einiger Uebung nie länger als ein Paar Minuten.
2) Es ist bei gleicher Genauigkeit überaus viel bequemer und fördernder, die Milligramme und deren Bruchtheile durch ein an oder zwischen den Theilstrichen des Wagebalkens aufzuhängendes Centigrammhäkchen, als durch unmittelbares Auflegen derselben zu bestimmen.
3) An der Wage darf nie irgend eine Veränderung (Darauflegen des zu Wägenden, Auflegen oder Wegnehmen von Gewich-

ten) vorgenommen werden, wenn sie nicht arretirt ist; im andern Falle würde sie in kurzer Zeit verdorben sein.

4) Eine Substanz darf nie, es müsste denn ein Stückchen Metall oder dergleichen sein, unmittelbar auf die Wage gelegt werden, sondern alles Abwägen geschieht in passenden Gefäfsen von Platin, Silber, Glas, Porzellan etc., nie auf Papier oder einer Karte, da diese durch Anziehen von Feuchtigkeit ihr Gewicht fortwährend verändern. — Die gewöhnlichste Methode des Abwägens besteht darin, dass man zuerst den Tiegel, überhaupt das Gefäfs, wägt, dann die Substanz in denselben bringt, wieder wägt, und das erste Gewicht von dem letzten abzieht. In manchen Fällen, namentlich wenn man mehrere Portionen von einer und derselben Substanz abzuwägen hat, bestimmt man zuerst das Gewicht des Gefäfses sammt der Substanz, schüttet dann von derselben eine gewisse Portion heraus, wägt wieder und findet so das Gewicht des Herausgeschütteten als Gewichtsabnahme.

5) Substanzen, welche leicht Feuchtigkeit aus der Luft anziehen, müssen immer in verschlossenen Gefäfsen (in einem bedeckten Tiegel, zwischen 2 Uhrgläsern, in einem verstopften Glasröhrchen) abgewogen werden, Flüssigkeiten in mit Glasstöpseln verschlossenen Fläschchen.

6) Ein Gefäfs darf niemals gewogen werden, wenn es noch warm ist, weil es in dem Fall immer und zwar aus zwei Gründen zu leicht wiegt. Einmal nämlich verdichtet jeder Körper auf seiner Oberfläche eine gewisse Portion Luft und Feuchtigkeit, deren Menge abhängig ist von der Temperatur und dem Feuchtigkeitszustande der Luft, wie auch von der Temperatur des Körpers selbst. Hat man nun einen Tiegel am Anfang kalt gewogen, wägt ihn später mit Substanz warm und rechnet die Differenz als Gewicht der Substanz, so bekommt man dasselbe zu klein, weil man für den Tiegel zu viel abzieht. — Die zweite Ursache ist die, dass von einem warmen Körper fortwährend die umgebende Luft erwärmt, dadurch aber leichter wird und aufsteigt. Indem nun die kalte Luft nachdringt, entsteht ein Luftstrom, der die Wagschale hebt und demnach leichter erscheinen lässt, als sie wirklich ist.

7) Wenn man bedenkt, dass, soferne man an die beiden Endschneiden einer Wage an dünnen gleichschweren Drähten an die eine 10 Gramm Platin, an die andere 10 Gramm Glas

hängt, so dass also Gleichgewicht stattfindet, und jetzt den Platin- und Glaskörper in Wasser ganz einsenkt, alsdann das Gleichgewicht nicht bleiben kann, weil jetzt nur die Differenz der 10 Gramm und des verdrängten Wassers als Gewicht wirkt, so muss man einsehen, dass alle Wägungen, welche wir in der Luft vornehmen, ebenfalls mit einem Fehler behaftet sind, soferne die Volumina des Gewogenen und der Gewichtsstücke nicht gleich sind. Dieser Fehler ist aber wegen des im Verhältniss zu festen Körpern geringen specifischen Gewichtes der Luft so unbedeutend, dass er bei allen gewöhnlichen analytischen Versuchen vernachlässigt werden kann; bei absolut genauen hingegen bringt man die Volumina der Körper mit in Rechnung, addirt das Gewicht der entsprechenden Lufträume zu der Gröfse des Gewichtes und des Gewogenen und reducirt so die Gewichte auf den leeren Raum.

§. 11.

2. Die Volumbestimmung.

Gemessen werden bei analytisch chemischen Arbeiten in der Regel nur Gase, seltener Flüssigkeiten. Als Regel kann man aufstellen, dass die durch Messung erhaltenen Resultate durch Wägung erhaltenen an Genauigkeit nicht gleichkommen. Weil man demnach das Wägen, wenn möglich, vorzieht, so handeln wir hier nur von der Volumbestimmung der Gase, als bei welchen sie unentbehrlich ist, und fügen in Bezug auf Flüssigkeitsmessungen nur einige Worte hinzu. Die Genauigkeit der Messungen hängt einmal ab von den Messgefäfsen, dann von der Art des Messens.

a. Die Messgefäfse.

Zum Messen der Gase bedient man sich starker, auf einer Seite rund zugeschmolzener, graduirter Glasröhren von gröfserem oder geringerem Inhalte.

Man ist für die in diesem Werkchen zu besprechenden Gasmessungen hinlänglich ausgerüstet, wenn man sie in folgender Auswahl besitzt.

1) Eine etwa 160 bis 250 Cubikcentimeter fassende Glasglocke von etwa 1½ Zoll Durchmesser, eingetheilt in Cubikcentimeter, so dass für je 2 ein Theilstrich gemacht ist.
2) Fünf bis sechs Glasröhren von 30 bis 40 Cubikcentimeter Inhalt und etwa ½ Zoll Durchmesser im Lichten, eingetheilt in

Cubikmillimeter, so dass 1 Grad 2 Cubikmillimetern entspricht.

Die Dicke der Wandungen bei den genannten Röhren sei nicht zu gering, sonst zerbrechen sie, namentlich bei Messungen über Quecksilber, leicht. Sie betrage bei 1) etwa $1\frac{1}{2}$ bis 2 Linien, bei 2) etwa $\frac{3}{4}$ bis 1 Linie.

Die Hauptsache bei diesen Messinstrumenten ist, dass sie vollkommen richtig eingetheilt sind, denn hiervon ist die Genauigkeit der Resultate unmittelbar abhängig.

Ich unterlasse es zu beschreiben, in welcher Weise man sich geeignete Röhren selbst calibriren kann, indem ich auf Berzelius' »Lehrbuch der Chemie« 4. Aufl. Bd. 10, Artikel Messen, sowie Faraday's »Chemische Manipulationen«, Artikel Hohlmaafse, verweise, und gehe gleich zu der Prüfung der Messröhren über.

Bei einer solchen Prüfung sind drei Fragen in Betracht zu ziehen.

1) Stimmen die Grade einer Röhre unter einander überein?
2) Stimmen die Grade jeder einzelnen Röhre mit denen der anderen überein?
3) Stimmen die Volumina, welche durch die Grade ausgedrückt werden, mit den Gewichten überein, welche man hat?

Diese drei Fragen werden durch folgende Versuche beantwortet.

a) Man bringt die zu prüfende Röhre auf einer gröfseren, hinlänglich gut ziehenden Wage in's Gleichgewicht, nachdem man sie mittelst einer beliebigen Vorrichtung aufrecht auf die Schale gestellt, oder mittelst eines Drahtes angehängt hat, und füllt sie bis zu einem beliebigen Theilstrich, etwa zu $\frac{1}{10}$, mit Quecksilber oder (bei der grofsen Glocke) Wasser. (Die nothwendigen Regeln beim Ablesen der Grade siehe unten.) Man bestimmt alsdann die Menge der eingegossenen Flüssigkeit durch Gewichte, notirt dieselben, giefst eine weitere Menge Flüssigkeit hinzu, misst und wägt wieder und fährt auf diese Art fort, bis die Röhre ganz angefüllt ist. Waren die Grade derselben unter einander gleich, so müssen dieselben bei den einzelnen Versuchen immer in demselben Verhältnisse zu den entsprechenden Gewichten stehen. Dass hierbei keine absolute Uebereinstimmung verlangt werden kann, ergiebt sich daraus, dass das Ablesen der Grade niemals mit der Genauigkeit geschehen kann, welche bei Wägungen erreicht wird.

b) Man misst in einer der engen Röhren nach einander verschiedene Quantitäten von Quecksilber ab, giefst sie in die anderen Röhren und beobachtet, ob der durch dieselbe Menge Flüssigkeit erfüllt werdende Raum bei allen durch die Theilstriche übereinstimmend angezeigt wird.

Zeigen sich Röhren bei diesen Versuchen als gut, so sind sie zu allen Analysen, bei denen nur die relativen Volumina verschiedener Gase bestimmt werden sollen, geradezu anwendbar, will man sie aber bei Versuchen gebrauchen, bei denen aus dem Volum eines Gases dessen Gewicht berechnet werden soll, so muss noch die obige Frage 3. beantwortet werden. Zu diesem Behufe füllt man die Röhre bis an den letzten Theilstrich mit destillirtem Wasser von + 4° und bestimmt dessen Gewicht wie in a.

Stimmen die Röhren mit den Gewichten überein, so muss die Anzahl der Cubikcentimeter gleich sein der Zahl der aufgelegten Gramme. Stimmen sie nicht überein, gleichgültig ob den Gewichten oder den Messröhren eine falsche Einheit zu Grunde liegt, so müssen nach dem gefundenen Verhältnisse die bei Analysen erhaltenen Maafse reducirt werden. Wogen z. B. 99 Cubikcentimeter Wasser 100 Grm., entsprechen demnach 99 auf der Messröhre angegebene CC. 100 mit den Gewichten harmonirenden, so muss man die bei den Versuchen gefundenen Cubikcentimeter erst mit $^{100}/_{99} = 1{,}0101$ multipliciren, ehe man das Volum in Gewicht verwandeln kann.

Zeigten sich die Röhren bei den Versuchen a. und b. gut, so genügt es, sich dieses Verhältniss zu bemerken, zeigten sich hingegen die Grade unter einander selbst abweichend, so muss man, wenn man sich der Röhren dennoch bei genauen Versuchen bedienen will, für jede einzelne eine Reductionstabelle entwerfen, aus der man ersehen kann, wie vielen mit den Gewichten übereinstimmenden Raumtheilen jede beliebige Anzahl der auf der Röhre verzeichneten Theilstriche entspricht.

§. 12.

b. Das Messen.

Beim Messen der Gase kommen folgende Punkte in Betracht:

1) Richtiges Ablesen; 2) die Temperatur des Gases; 3) der Druck, unter dem es sich befindet. Die beiden letzten Punkte verstehen sich leicht, wenn man sich erinnert, dass eine und dieselbe Gewichtsmenge eines Gases durch eine Veränderung der

Temperatur oder durch veränderten Druck eine bedeutende Volumveränderung erleidet.

ad 1. Wenn man Quecksilber in eine Röhre schüttet, so steht es darin, seiner Cohäsion halber, mit einer convexen Oberfläche; am auffallendsten ist dies bei engen Röhren. — Wasser hingegen zeigt eine concave Oberfläche, indem es sich an den Glaswänden ein wenig hinaufzieht. Diese beiden Umstände erschweren das genaue Ablesen. — Unter allen Verhältnissen bringt man dabei die Röhre in senkrechte Lage und das Auge mit der Oberfläche der Flüssigkeit in eine Ebene. Beides wird sehr erleichtert, wenn die Röhren auf 2 Seiten graduirt sind. Befindet sich die Theilung nur auf einer Seite, so hilft man sich in Bezug auf letzteren Punkt dadurch, dass man einen kleinen Spiegel fest an die Röhre anlegt und das Auge mit der wirklichen Oberfläche und der des Spiegelbildes in eine Ebene bringt. Die senkrechte Lage stellt man am einfachsten her, indem man nach senkrechten Fenster- oder Thürkanten visirt.

Liest man über Wasser ab, so hat man die Mitte der durch das am Glase sich hinaufziehende Wasser gebildeten dunkeln Zone als wirkliche Oberfläche anzunehmen, — bei Quecksilber hingegen die Ebene, welche zwischen dem Scheitelpunkt der convexen Oberfläche und den Punkten, an denen sie das Glas berührt, in der Mitte liegt.

ad 2. Die Temperatur zu messender Gase bestimmt man, indem man sie auf gleichen Wärmegrad mit der Sperrflüssigkeit bringt und die Temperatur dieser misst. —

Gestatten es die Gefäfse, dass man die Messröhre ganz in die Sperrflüssigkeit untertaucht, so wird hierdurch eine übereinstimmende Temperatur am leichtesten und schnellsten hergestellt, im andern Fall ist es nothwendig, dass die umgebende Luft und die Sperrflüssigkeit gleiche Temperatur haben und dass man die Röhre dem Einfluss beider geraume Zeit aussetzt, ehe man abliest. — Man hat ferner zu beobachten, dass das auf gleiche Temperatur gebrachte Gas beim Ablesen nicht wieder ausgedehnt werde. Man vermeide also, den Versuch in der Nähe eines Ofens, im directen Sonnenlichte etc. vorzunehmen; man umfasse die Röhre nicht mit der warmen Hand, sondern drücke sie nur mit dem Finger oder noch besser mit einer hölzernen Klammer nieder.

ad 3. Wenn ein Gas durch eine Flüssigkeit abgesperrt ist, und das Niveau dieser ist in der Röhre und aufser derselben

gleich, so befindet sich das Gas blofs unter dem herrschenden Drucke der Atmosphäre. Derselbe wird demnach durch Ablesen des Barometerstandes geradezu gefunden. Steht hingegen die Sperrflüssigkeit in der Röhre höher als aufserhalb, so ist das Gas unter geringerem, steht sie tiefer, unter gröfserem Drucke, als der der herrschenden Atmosphäre. Der letztere Umstand lässt sich durch Heben der Röhre immer, der erstere jedoch durch Senken derselben nur dann beseitigen, wenn die die Sperrflüssigkeit enthaltende Wanne die geeignete Tiefe hat. Operirt man über Wasser, so lässt sich der genannte Gleichgewichtszustand meist ohne Schwierigkeit herstellen, ist aber das Gas durch Quecksilber abgesperrt, so ist dies namentlich bei weiten Röhren sehr häufig nicht wohl möglich (Fig. 1).

Fig. 1.

In diesem Falle befindet sich das Gas unter dem Drucke der Atmosphäre *minus* dem Drucke einer Quecksilbersäule von der Länge der Linie ab. Man findet denselben demnach, indem man die Länge der Linie ab möglichst genau misst und von dem gefundenen Barometerstande abzieht. Beträgt z. B. dieser 26 Zoll und ist die Linie $ab = 3$ Zoll, so befindet sich das Gas unter einem wirklichen Drucke von $26 - 3 = 23$ Zoll Quecksilber.

Befindet sich über dem Quecksilber Wasser oder eine andere Flüssigkeit, z. B. Kalilauge, so verfährt man in der Regel so, als ob diés nicht der Fall wäre, indem man entweder das Quecksilber innen und aufsen gleichstellt, oder die Differenz der Quecksilberoberflächen misst. Der Druck der Wasser- etc. Säule ist meist so unbedeutend, dass er vernachlässigt werden kann. Eigentlich müsste er gemessen, nach dem spec. Gewichte der Flüssigkeit auf Quecksilberdruck reducirt und dieser von dem Barometerstande abgezogen werden.

Dass Gasvolumina nur dann verglichen werden können, wenn sie auf gleiche Temperatur und gleichen Druck reducirt worden sind, erhellt aus dem oben Gesagten. In der Regel reducirt man sie auf 0° und 0,76 Meter Barometerstand. Wie dies geschieht und wie man aus dem Volumen der Gase ihr Gewicht findet, wird unten bei der Berechnung der Analysen gezeigt werden. —

Zuweilen pflegt man auch Flüssigkeiten zu messen, namentlich bei analytisch-technischen Untersuchungen. Man bedient sich

alsdann entweder ebenfalls der graduirten Röhren, oder auch graduirter Pipetten, und wenn die Flüssigkeit tropfenweise ausgegossen werden soll, graduirter Tropfgläser.

Bei genauen Versuchen kommen diese Apparate nicht leicht zur Anwendung, indem man das Wägen stets dem Messen vorzieht. — Handelt es sich nur darum, mehrmals dasselbe Volum einer Flüssigkeit abzumessen, so bedient man sich entweder einer mit einem unten abgerundeten Glasstopfen versehenen Flasche oder einer enghalsigen, welche an einer Stelle des Halses einen Feilstrich hat.

II. Das Ueberführen zu untersuchender Körper in Zustände, in welchen sie sich zur Analyse eignen.

§. 13.

1. Die mechanische Zertheilung.

Um einen Körper zur Analyse vorzubereiten, um ihn der Einwirkung von Lösungs- oder Aufschliefsungsmitteln zugänglich zu machen, ist in der Regel die erste und wesentlichste Bedingung, denselben in einen Zustand feiner Zertheilung überzuführen. Indem man hierdurch dem Lösungsmittel viele Berührungspunkte bietet und den hindernden Einfluss der Cohäsionskraft nach Möglichkeit beseitigt, erfüllt man alle Bedingungen, welche erfordert werden, wenn eine Lösung vollständig und schnell zu Stande kommen soll.

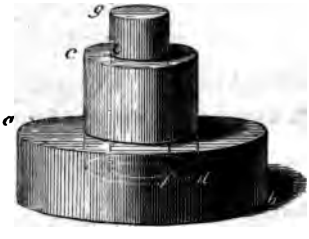
Je nach der Natur der Körper sind die Mittel verschieden, deren man sich bedient, um den genannten Zweck zu erreichen. In vielen Fällen genügt es, die Substanzen zu zerstofsen oder zu zerreiben, in anderen hingegen ist es erforderlich, das durch Reiben erhaltene Pulver durch Beuteln oder Schlämmen auf den höchsten Grad der Feinheit zu bringen.

Das Stofsen und Reiben geschieht in Mörsern oder Reibschalen. Als erste Regel ist dabei festzuhalten, dass das Material des Mörsers oder der Reibschale weit härter sein muss, als die zu pulvernde Substanz, damit letztere nicht, oder zum mindesten so wenig als möglich, mit Bestandtheilen jener verunreinigt werde. So kann man sich zum Zerreiben von Salzen, überhaupt von weniger harten Körpern, der Reibschalen von Porzellan bedienen, zum Pulvern härterer Substanzen aber (zum Zerreiben der meisten Mineralien) sind Reibschalen von Achat, Chalcedon oder Feuer-

stein unentbehrlich. Man zerschlägt alsdann in der Regel die gröfseren Stücke zuerst, mehrfach in Schreibpapier eingewickelt, auf einer Eisenplatte mittelst eines Hammers, und reibt alsdann das gröbere Pulver in kleinen Portionen in dem Achatmörser, bis es in ein unfühlbares Pulver verwandelt ist.

Bei Mineralien, von denen man nur wenig hat, überhaupt wenn Verlust vermieden werden soll, bedient man sich zum anfänglichen Zerstofsen eines Stahlmörsers, Fig. 2. — *ab* und *cd* sind die zwei leicht auseinander zu nehmenden Theile des Mörsers. Die zu zerstofsende Substanz bringt man in die cylindrische Höhlung des letzteren *ef*. Als Pistill dient der in die Höhlung etwas lose passende Stahlcylinder *fg*. Bei der Operation stellt man den Mörser auf eine feste Unterlage und führt mit einem Hammer wiederholt senkrechte Schläge auf das Pistill, bis der Zweck erreicht ist.

Fig. 2.



Sehr schwer zerstofsbare Mineralien können, wenn sie in der Glühhitze keinen wesentlichen Bestandtheil verlieren und an Wasser nichts abgeben, dadurch zum Zerkleinern vorbereitet werden, dass man sie zum heftigen Glühen erhitzt, dann plötzlich in kaltem Wasser abkühlt und endlich nochmals glüht.

Bei dem Ankauf von Achatmörsern sehe man darauf, dass sie keine fühlbaren Sprünge oder Vertiefungen haben. Geringe, unfühlbare Sprünge machen die Reibschalen zwar weniger dauerhaft, im Uebrigen aber nicht unbrauchbar.

In Säuren unlösliche Mineralien, welche auf trocknem Wege aufgeschlossen werden sollen, müssen, wenn man auf vollständige Zersetzung rechnen will, nach dem Zerreiben geschlämmt werden. Man setzt zu diesem Behufe zu dem in der Reibschale befindlichen Pulver etwas Wasser und reibt die breiartige Masse so lange, bis kein Laut mehr hörbar ist (weit schneller erreicht man dieses Ziel, wenn man die letztere Operation nicht im Mörser, sondern auf einer Achat-, Feuerstein- oder Porphyr-Platte vornimmt und mit einem Läufer reibt), spült alsdann mit der Spritzflasche in ein Becherglas, rührt mit destillirtem Wasser an, lässt etwa eine Minute ruhig stehen und gielst alsdann die trübe Flüssigkeit von dem die gröberen Theile enthaltenden Bodensatze ab. Der letztere wird wiederum gerieben, von Neuem geschlämmt u. s. w.

Die trübe Flüssigkeit lässt man stehen, bis das suspendirte Pulver sich zu Boden gesetzt hat, was meist erst nach vielen Stunden der Fall ist, gießt das Wasser ab und trocknet das Pulver in dem Becherglas. — Aufzuschließende Substanzen, welche von Wasser verändert (theilweise gelöst) werden, bindet man, möglichst fein gepulvert, in ein Säckchen von dichter Leinwand und beutelt sie. Hat man mit aus verschiedenen Gemengtheilen bestehenden Substanzen zu thun, so würde man einen sehr bedeutenden Fehler machen, wenn man das beim ersten Schlämmen oder Beuteln erhaltene Pulver zur Analyse verwendete, weil dies die leichter zerreiblichen Gemengtheile im Vergleich mit den schwieriger pulverisirbaren in weit größerem Verhältnisse enthält, als die ursprüngliche Substanz. In solchem Falle muss diese ganz und gar in ein gleichförmiges feines Pulver verwandelt und dasselbe vor der Verwendung zur Analyse nochmals aufs innigste gemengt werden.

§. 14.

2. Das Trocknen.

Bei jedem Körper, den man quantitativ analysiren will, muss man einen bestimmten Ausgangspunkt für die Analyse haben, man muss den Körper in einem bestimmt charakterisirten Zustande zur Analyse verwenden, in einem Zustande, in welchem man ihn immer wieder erhalten kann.

Als Bedingung der quantitativen Analyse haben wir oben festgesetzt, dass man die Bestandtheile der zu analysirenden Körper ihrer Art nach genau kennen müsse, bevor man zu ihrer Gewichtsbestimmung schreitet. Die wesentlichen Bestandtheile sind aber in der Regel von einem unwesentlichen begleitet, nämlich von einer größeren oder geringeren Menge Wasser, welches die Substanzen entweder in ihren Lamellen einschließen, das ihnen von der Bereitung noch anhängt, oder welches sie aus der Luft angezogen haben. Es ist ersichtlich, dass wir von der wirklichen Menge einer Substanz keinen richtigen Begriff bekommen können, wenn wir nicht zuerst diese variable Menge Wasser hinweggeschafft haben. Die meisten festen Körper müssen demnach getrocknet werden, ehe man sie zur Analyse verwendet.

Diese Operation ist für die Richtigkeit der Resultate von größter Wichtigkeit; man kann sagen, dass fast der größte Theil der bei Analysen vorkommenden Differenzen daher rührt, dass die

Körper in verschiedenem Zustande der Trockenheit angewendet werden.

Viele Körper enthalten wie bekannt Wasser, welches ihnen entweder als zu ihrer Constitution gehörig, oder als Krystallwasser eigenthümlich ist. Im Gegensatze zu diesem wollen wir das variable, anhängende oder mechanisch eingeschlossene Wasser, auf dessen Entfernung sich das Trocknen in dem Sinne, der uns hier vor Augen schwebt, allein bezieht, **Feuchtigkeit** nennen.

Als Zweck beim Trocknen ist also festzuhalten, dass man alle Feuchtigkeit entfernen muss, ohne gleichzeitig Wasser oder irgend einen andern Bestandtheil des Körpers hinwegzunehmen. Wenn wir demnach einen Körper trocknen wollen, müssen wir seine Eigenschaften im trocknen Zustande mit Sicherheit kennen, wir müssen wissen, ob er beim Glühen, ob er bei 100°, ob er in getrockneter Luft, oder gar schon in Berührung mit der Atmosphäre Wasser oder sonstige Bestandtheile verliert. Aus diesen Daten lässt sich alsdann für jede Substanz die zweckmäfsigste Art des Trocknens abnehmen.

a. **Körper, welche schon in Berührung mit der atmosphärischen Luft Wasser verlieren**, z. B. Glaubersalz, kohlensaures Natron etc. — Sie sind daran leicht zu erkennen, dass sie an der Luft liegend erst matt und trübe werden und endlich ganz oder theilweise zu einem weifsen Pulver zerfallen.

Bei diesen Körpern ist es schwieriger, als bei vielen anderen, den Zweck des Trocknens ganz zu erreichen. Um es zu bewerkstelligen, presst man die zerriebenen Salze zwischen dicken Lagen feinen weifsen Fliefspapieres unter ziemlich starkem Druck, und wiederholt dies so oft mit erneutem Papier, bis die letzten Blätter durchaus keine Feuchtigkeit mehr aufnehmen.

b. **Körper, welche in Berührung mit der atmosphärischen Luft, falls sie nicht ganz trocken ist, kein Wasser verlieren, welche aber in künstlich getrockneter Luft verwittern**, z. B. schwefelsaure Magnesia, Seignettesalz etc.

Man zerreibt dieselben, presst das Pulver, falls es sehr feucht ist, zwischen Papier (wie in a.) und lässt es nach dem Pressen noch eine Zeit lang in dünner Schicht auf Fliefspapier an einem vor Staub und directem Sonnenlicht geschützten Ort liegen.

c. Körper, welche in getrockneter Luft keine Veränderung erleiden, aber bei 100° Wasser verlieren, z. B. weinsteinsaurer Kalk etc.

Man zerreibt sie fein, bringt sie in dünner Schicht auf ein Uhrglas oder in ein flaches Schälchen und stellt sie in einen durch Schwefelsäure trocken zu erhaltenden Luftraum. Man bewerkstelligt dies entweder mit dem in Fig. 3., oder mit dem in Fig. 4. abgebildeten Apparat.

Fig. 3.

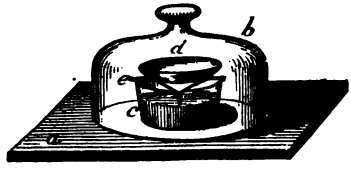
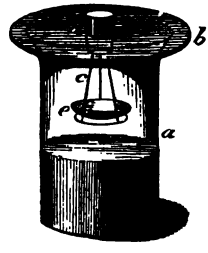


Fig. 4.



In Fig. 3. ist *a* eine ebene, am besten mattgeschliffene Glasplatte, *b* eine unten mattgeschliffene Glocke, welche am Rande mit Talg bestrichen wird, *c* ein Schälchen mit concentrirter Schwefelsäure, *d* ein Uhrglas mit der zu trocknenden Substanz, ruhend auf *e*, einem Dreieck von Draht.

In Fig. 4. ist *a* ein am Rande abgeschliffenes und daselbst mit Talg bestrichenes, zum dritten oder vierten Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefülltes Becherglas, *b* eine ebenfalls abgeschliffene Glasplatte, welche in der Mitte ein mit einem Kork *d* verschlossenes Loch hat, *c* ist ein kleines, an dem Kork befestigtes Drahtgehänge, auf welchem *e* das Uhrglas mit der Substanz ruht.

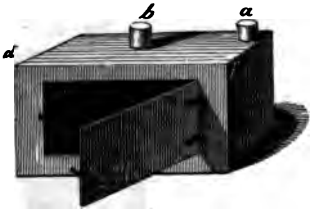
Den zu trocknenden Körper setzt man der Einwirkung der trocknen Luft so lange aus, bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt. — Körper, auf welche der Sauerstoff der Luft verändernd einwirkt, werden auf ähnliche Weise unter der Glocke einer Luftpumpe getrocknet. — Körper, welche in trockner Luft zwar kein Wasser, aber Ammoniak verlieren, werden über gebranntem Kalk, welchem man etwas gepulverten Salmiak beigemischt hat, also in einer wasserfreien, ammoniakhaltigen Luft, getrocknet

d. Körper, welche bei 100° keine Veränderung erleiden, die aber beim Glühen zersetzt werden, z. B. Weinstein, Zucker u. s. w. werden im Wasserbade getrocknet und zwar entweder ohne Mitwirkung eines trocknen Luftstromes oder,

bei schwieriger zu trocknenden Substanzen, mit gleichzeitiger Anwendung eines solchen. — Zum Trocknen mancher Substanzen, welche bei 100° ihre Feuchtigkeit noch nicht vollständig oder erst nach sehr langer Zeit verlieren, wendet man Luft- oder Oel-Bäder an.

Fig. 5. stellt das am häufigsten in Gebrauch gezogene Wasserbad dar. Es ist entweder aus Weifsblech, zweckmäfsiger aber aus Kupferblech gefertigt und, damit es auch als Oelbad benutzt werden kann (in welchem Falle in die Oeffnung *a* ein Thermometer mittelst eines Korks eingeklemmt wird), mit Messing gelöthet. Die Zeichnung macht jede ausführliche Auseinandersetzung überflüssig. Der innere Raum *c* ist auf 5 Seiten von der äufsern Hülle *d e* umgeben, ohne damit zu communiciren. Die Löcher *g* und *h* haben zum Zwecke, Luftwechsel zu veranlassen und erreichen denselben sehr gut. Der äufsere Raum wird bei dem Gebrauche etwa zur Hälfte mit Regenwasser gefüllt, die Oeffnung *b* ganz, die Oeffnung *a* hingegen durch einen Kork verschlossen, in welchen eine Glasröhre eingepasst ist. — Soll das Wasserbad über Kohlenfeuer erhitzt werden, so giebt man ihm von *d* nach *f* eine Ausdehnung von 8 bis 10 Zoll, zum Erhitzen über der Spiritus- oder Oellampe von 5 bis 6 Zoll. — Die zu trocknenden Substanzen kommen auf Uhrgläsern in den inneren Raum. Während des Trocknens stellt man die letzteren in einander, beim Wägen hingegen deckt man eins mit dem andern. Ehe man sie auf die Wage stellt, müssen sie kalt geworden sein. Bei hygroskopischen Substanzen beugt man dem Umstande, dass die Substanzen beim Erkalten wieder Wasser anziehen, dadurch vor, dass man sehr gut schliefsende Uhrgläser wählt und dieselben sammt der darin getrockneten Substanz unter einer Glocke neben Schwefelsäure (Fig. 3.) erkalten lässt. — Diese letzteren Angaben haben allgemeine Geltung und werden daher bei der Beschreibung des Trocknens mit anderen Apparaten nicht wieder angeführt.

Fig. 5.



Die folgenden Apparate dienen dazu, in einem Luftstrome zu trocknen.

Bei Fig. 6. wird der Luftstrom blofs durch die Erwärmung der

Luft bewirkt, daher die Anwendung dieses Apparates sehr bequem ist.

Fig. 6.

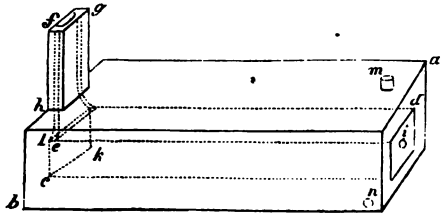


Fig. 7.

a b ist ein Kasten von Kupfer- oder Weifsblech, in welchen der Kanal *c d* eingelöthet ist; mit diesem steht der aufsteigende Kanal *e f* in Verbindung, welcher von der mit dem Kasten *a b* communicirenden Hülle *g h* auf drei Seiten umgeben ist. Diese Hülle ist oben nicht mit einer Oeffnung versehen. Bei *i* ist ein rundes, in den Kanal führendes, mit einem Korke verschliefsbares Loch, *l k* lässt sich mit einem in einer Falze laufenden, gut passenden Schieber verschliefsen.

Beim Gebrauche wird durch die Oeffnung *m* die äufsere Hülle mit Wasser halb angefüllt (die Oeffnung *n*, welche dazu dient, das Wasser abzulassen, ist mit einem Korke verschlossen) und dieses zum Kochen erhitzt. Die zu trocknenden Substanzen werden auf Uhrgläsern in die Höhlungen des in der Fig. 7. abgebildeten Schiebers gesetzt, dieser bei *l k* in den Kanal eingebracht und der Kanal alsdann durch das oben genannte vorzuschiebende Blech verschlossen.

In dem durch den ihn umgebenden Dampf erhitzten Schornsteine entsteht alsbald ein Strömen der erwärmten Luft nach oben, welches zur Folge hat, dass durch die Oeffnung *i* kalte Luft nachdringt, über die zu trocknenden Substanzen hinströmt und die verdunstende Feuchtigkeit mit hinwegführt.

Den nachtheiligen Umstand, dass die Substanzen durch die nachströmende kalte Luft immer etwas unter 100° erhalten werden, beseitigt man leicht, wenn man die Luft durch eine unter dem Kanal seiner ganzen Länge nach angelöthete, hin- und zurückführende Röhre in diesen eintreten lässt. Die Luft ist alsdann schon auf 100° erhitzt, bevor sie mit den Substanzen in Berührung kommt. Es ist diese Röhre auf der Zeichnung weggelassen worden, um der Deutlichkeit letzterer keinen Eintrag zu thun. — Sehr zweckmäfsig kann man auch die Oeffnung *m* mit verschieden grofsen, runden, in die Oberseite des Kastens geschnittenen und mit Deckeln ver-

schliefsbaren Ausschnitten vertauschen, auf die man kleine Schalen zum Abdampfen aufsetzt. — Dem Apparate giebt man je nach Bedürfniss eine Länge von 8 bis 12 Zoll, eine Tiefe und Höhe von etwa 4 Zoll. Der Kanal sei 2 Zoll breit und 1 Zoll hoch. —

Fig. 8.

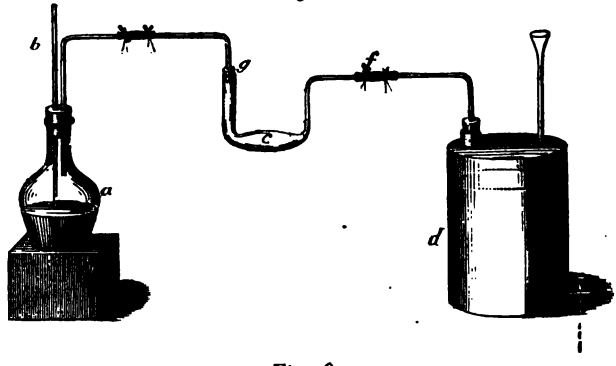
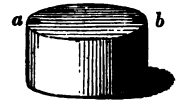


Fig. 9.



In Fig. 8. wird der Luftstrom durch ausfliefsendes Wasser bewirkt.

a ist ein zum dritten Theil mit concentrirter Schwefelsäure gefüllter Kolben, *c* ein Glasgefäfs, *d* ein Gefäfs von Blech, bei *e* mit einem Hahn versehen, im Uebrigen so eingerichtet, wie die Figur zeigt. — Fig. 9. ist ein kleiner Kessel von Weifsblech, verschliefsbar durch den mit den Ausschnitten *a* und *b* versehenen Deckel.

Beim Gebrauche kommt die zu trocknende Substanz in *c* und dieses in das Kesselchen Fig. 9., in welchem über einer Spirituslampe Wasser zum Kochen erhitzt wird. *d* wird mit Wasser gefüllt, alsdann *c* durch den Kork *g* mit dem Kolben *a*, durch das Kautschukröhrchen *f* mit *d* verbunden. Oeffnet man jetzt den Hahn *e*, so dass das Wasser ausfliefst, so dringt die Luft bei *b* ein, wird durch die Schwefelsäure entwässert und streicht alsdann trocken über die in *c* enthaltene erhitzte Substanz; diese war am Anfange sammt dem Glasgefäfse *c* gewogen, sie wird nach dem Trocknen wieder in ihm gewogen und das Trocknen fortgesetzt, bis die letzten Wägungen nicht mehr differiren. — Da durch den Luftstrom die Substanz in *c* immer abgekühlt wird, so erreicht

sie niemals wirklich 100°, es ist daher zweckmäfsig, statt des Wassers eine gesättigte Kochsalzlösung in das Kesselchen zu bringen. —

Berücksichtigt man diesen Umstand, so trocknen in dem zuletzt genannten Apparate Substanzen am schnellsten. Für solche, welche bei 100° schmelzen oder zusammensintern, ist er jedoch nicht geeignet.

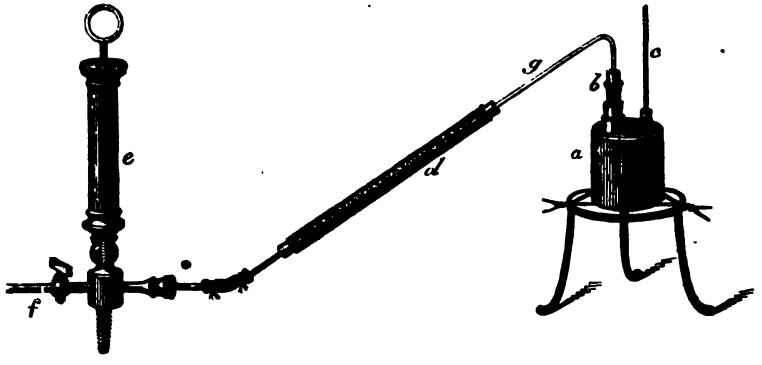
Bei manchen Substanzen reicht, wie oben erwähnt, eine Temperatur von 100° zur Entfernung des variablen Wassers nicht hin, sie müssen bei 110°, 120° und noch höheren Graden getrocknet werden. Man bedient sich hierzu eines Luft- oder Oelbades.

Fig. 10. ist ein Luftbad von einfachster Construction. *a b* ist ein Kasten von starkem Kupferblech mit Messing gelöthet, durch die Oeffnung *e* ragt das in einen Kork eingeklemmte Thermometer *d* in den inneren Raum des Kastens. *e* ist ein Gestell von Draht, auf welches die Uhrgläser mit den zu trocknenden Substanzen gesetzt werden. Das Erhitzen geschieht mit einer kleinen Spiritus- oder Oellampe. Ist die Temperatur bis zu dem beabsichtigten Punkte gestiegen, so erhält man sie auf demselben durch Regulirung der Flamme. Es gelingt leicht, die Hitze mit geringen Schwankungen constant zu erhalten. Zweckmäfsig ist es, um die Abkühlung von aufsen möglichst zu beschränken, über den ganzen Apparat eine Hülle von Pappe zu stülpen, welche vorn offen ist.

Fig. 10.

Bei dem Luftbade Fig. 11. wird das Trocknen durch Luftwechsel und luftverdünnten Raum unterstützt.

Fig. 11.



a ist ein oben mit einer Oeffnung versehenes, mit Messing gelöthetes Gefäfs von starkem Kupferblech, *b* ein Glasröhrchen, in welchem sich die Substanz befindet, *c* ein Thermometer, *d* eine Chlorcalciumröhre, *e* eine kleine Handluftpumpe.

Beim Gebrauche erhitzt man *a* bis zum erwünschten Grade und pumpt alsdann *b* und *d* luftleer. Nach einigen Minuten lässt man durch den Hahn *f* wiederum Luft einströmen, welche über das Chlorcalcium streichend völlig getrocknet wird, pumpt wieder aus und fährt so fort, bis in der Röhre *g* sich nicht der mindeste Beschlag von Feuchtigkeit mehr zeigt, wenn man sie durch Umgeben mit äthergetränkter Baumwolle abkühlt. —

Als Oelbad bedient man sich am häufigsten des in Figur 5. abgebildeten Apparates; man kann jedoch auch den zuletzt beschriebenen als solches benutzen. Man wähle zum Einfüllen ein möglichst geläutertes Brennöl.

e. Körper, welche beim Glühen keine Veränderung erleiden, z. B. schwefelsaurer Baryt, Kochsalz etc. sind am leichtesten von Feuchtigkeit zu befreien. Man bringt sie in einen Platin- oder Porzellantiegel und erhitzt sie über der Weingeistlampe, bis der Zweck erreicht ist.

III. Allgemeines Verfahren bei quantitativen Analysen.

§. 15.

Wenn man eine allgemeine analytische Methode mit einiger Schärfe aufstellen will, so muss der Kreis der Körper, für welche

sie passend sein soll, ein wenigstens in seinen äufseren Umrissen begrenzter sein, denn wenn man einen Weg machen will, so muss man die Punkte kennen, die er berühren soll. Um uns in dieser Hinsicht sicher zu stellen, schicken wir voraus, dass wir bei Aufstellung des jetzt folgenden allgemeinen analytischen Verfahrens nur die Trennung und Gewichtsbestimmung der Metalle und ihrer Verbindungen mit Metalloiden, ferner der Säuren und salzartigen Verbindungen unorganischer Natur im Auge haben. Für andere Verbindungen lässt sich nicht gut eine allgemein gültige Methode entwerfen, man müsste denn das anführen wollen, dass ihre Bestandtheile in der Regel erst in Säuren oder Basen verwandelt werden müssen, ehe man zu ihrer Trennung und Gewichtsbestimmung übergehen kann, so bei Schwefelphosphor, Chlorschwefel, Chlorjod, Schwefelstickstoff etc.

Von den zu untersuchenden Substanzen wird vorausgesetzt, dass sie ihren Eigenschaften nach und nach der Qualität ihrer Bestandtheile genau bekannt sind. Aus diesen Daten lässt sich alsdann ersehen, ob die Bestimmung aller Bestandtheile auf directe Weise nothwendig ist, ob dieselbe in einer und derselben Menge der Substanz vorgenommen werden kann, oder ob es zweckmäfsiger ist, zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile verschiedene Quantitäten der Substanz in Arbeit zu nehmen. Man hat z. B. ein Gemenge aus Chlornatrium und wasserfreiem schwefelsauren Natron; das Verhältniss, in dem sie gemengt sind, soll gefunden werden. Es wäre hier gewiss überflüssig, jeden einzelnen Bestandtheil direct zu bestimmen, eine einfache Betrachtung zeigt uns, dass die Kenntniss der Chlor- oder Schwefelsäure-Menge schon hinreicht, die gestellte Frage zu beantworten, — sie lehrt uns ferner, dass, sofern wir Chlor- und Schwefelsäure bestimmen, wir sogar eine untrügliche Controle für die Richtigkeit der Analyse haben, indem beide sammt den ihnen aequivalenten Mengen Natrium und Natron, zusammen gleich sein müssen dem Gewichte der genommenen Mischung.

Diese Bestimmungen könnte man nun entweder mit einer und derselben Menge Substanz ausführen, indem man zuerst die Schwefelsäure mit salpetersaurem Baryt, dann in Filtrat die Salzsäure durch Silberlösung fällte, oder man könnte zu jeder der Bestimmungen eine besondere Quantität des Gemenges verwenden. — Hat man keinen Mangel an Substanz, so ist die letztere Verfahrungsweise, im Falle man mit völlig homogenen Substanzen zu thun hat, und sofern sie überhaupt angeht, bequemer und meist

auch von genauerem Resultate, weil man bei der ersteren durch das bei Trennungen unvermeidliche Auswaschen immer so beträchtliche Mengen Flüssigkeit erhält, dass die Analyse dadurch verzögert, und ein Verlust weniger leicht vermieden wird.

Wir gehen jetzt zu den einzelnen immer oder meist bei der eigentlichen Analyse vorkommenden Operationen über.

§. 16.

1. Das Abwägen der Substanz.

Die Menge des Körpers, welche zur Analyse zu verwenden ist, hängt von der Art der Bestandtheile ab, und es ist demnach eigentlich unmöglich, dieselbe im Allgemeinen näher zu bezeichnen. Um in Kochsalz das Chlor zu bestimmen, ist ein halber Gramm und selbst noch weniger hinreichend, von obigem Gemenge von Glaubersalz und Kochsalz würde 1 Gramm genügen, von Pflanzenaschen, zusammengesetzteren Mineralien etc. ist es nothwendig, 3 bis 4 Gramm oder noch mehr zu nehmen etc. Eine Quantität von 1 bis 3 Gramm kann sonach als die in den meisten Fällen geeignete bezeichnet werden.

Je mehr Substanz man nimmt, um so genauer fallen die Analysen aus, je weniger man verwendet, um so schneller kommt man in der Regel zum Ziel. Man strebe darnach, Genauigkeit und Zeitersparniss auf passende Weise zu verbinden. Je weniger Substanz man nimmt, um so genauer muss man wägen, je mehr man verwendet, um so weniger schadet eine Ungenauigkeit. Man pflegt bei Analysen in etwas gröfserem Maafsstabe bis auf 1 Milligramm, bei solchen ganz kleiner Mengen Substanz auf $^1/_{10}$ Milligramm genau zu wägen.

Sollen zur Bestimmung der einzelnen Bestandtheile eines Körpers verschiedene Quantitäten desselben in Arbeit genommen werden, so ist es am zweckmäfsigsten, dieselben hinter einander abzuwägen. Man bestimmt zu dem Ende die Gesammtmenge der Substanz in einem Glasröhrchen od. dergl. und wägt die einzelnen Portionen auf die Weise, dass man aus dem Röhrchen in die geeigneten Gefäfse in eins nach dem andern die passende Menge herausschüttet und dieselbe jedesmal durch die Gewichtsabnahme des Röhrchens bestimmt, vergl. §. 10. 4.

§. 17.

2. Die Wasserbestimmung.

Enthält der zu untersuchende Körper Wasser, so macht man

meistentheils mit der Bestimmung desselben den Anfang. Diese Operation ist in der Regel einfach, zuweilen schwieriger. Die geringere oder gröfsere Schwierigkeit ist davon abhängig, ob die Verbindungen ihr Wasser leicht abgeben oder nicht, ob sie Glühhitze vertragen, ohne zersetzt zu werden, und ob sie auch schon bei gelinderem Erhitzen aufser dem Wasser noch andere flüchtige Stoffe verlieren. —

Von der genauen Ausführung der Wasserbestimmung ist es häufig abhängig, ob die Constitution einer Verbindung richtig erkannt wird oder nicht; in vielen Fällen, z. B. bei der Analyse von Salzen bekannter Säuren, reicht die Bestimmung des Wassergehaltes allein hin, um die Formel der Salze aufzustellen. Die Bestimmung des Wassergehaltes ist daher eine der am häufigsten vorkommenden, wie eine der wichtigsten Aufgaben der quantitativen Analyse. Ihre Ausführung geschieht auf zweierlei Art, entweder nämlich aus dem Gewichtsverlust der Substanz, oder durch directe Wägung des Wassers.

a. Wasserbestimmung aus dem Gewichtsverlust.

Dieselbe wird bei der Analyse unorganischer Verbindungen fast immer angewendet und nur in seltenen Fällen ist sie nicht zulässig. Die Art des Verfahrens kommt mit den beim Trocknen (§. 14.) beschriebenen Methoden völlig überein, so dass eine nähere Beschreibung derselben, sowie der dazu nothwendigen Apparate hier umgangen werden kann.

Lässt sich die zu analysirende Substanz glühen, ohne anderweitige Bestandtheile zu verlieren, so nimmt man die Wasserbestimmung geradezu über der Weingeistlampe bei anfangs gelindem, allmälig verstärktem Feuer vor, und zwar entweder in einem bedeckten Platin- oder Porzellantiegel, oder auch in einem kleinen Proberöhrchen. — Kann die Substanz nicht geglüht werden, ohne andere Bestandtheile (Ammoniak, Kohlensäure etc.) zu verlieren, so setzt man sie je nach Umständen der Temperatur des Wasserbades oder, wenn man sie höher als 100° erhitzen will, der durch ein Thermometer zu bestimmenden Hitze eines Luft- oder Oelbades aus.

Enthalten Salze auf verschiedene Weise gebundenes und demnach bei verschiedenen Temperaturen sich verflüchtigendes Wasser, so werden sie zuerst im Wasserbade erhitzt, bis sie nicht mehr an Gewicht abnehmen, dann bei 150, 200 oder 250° etc. im Oel- oder Luftbade und endlich über freiem Feuer.

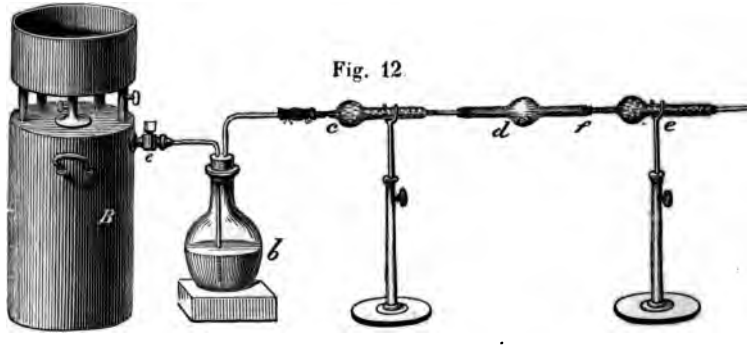
Auf diese Weise können die auf verschiedene Art gebundenen

Wassermengen deutlich unterschieden und ihrem Gewichte nach bestimmt werden. So enthält z. B. das gewöhnliche, über Schwefelsäure getrocknete phosphorsaure Eisenoxyd 13 Aeq. Wasser; von diesen verflüchtigen sich 6 bei 100°, 4 zwischen 200 und 300° und 3 bei der Glühhitze.

b. Bestimmung des Wassers durch directe Wägung desselben.

Bei Substanzen, deren Wassergehalt auf die sub a. angeführte Weise nicht bestimmt werden kann, indem beim Erhitzen mit dem Wasser andere Bestandtheile entweichen würden, treibt man dasselbe in der Weise durch Glühen aus, dass die Dämpfe condensirt und das Wasser auf eine gewogene hygroskopische Substanz übertragen wird, deren Gewichtszunahme alsdann seine Menge angiebt. — Die Ausführung kann man in mannichfacher Weise bewerkstelligen; eine der zweckmäfsigsten Methoden ist folgende:

Fig. 12.



B ist ein mit Luft gefüllter Gasometer, *b* ein zur Hälfte mit concentrirter Schwefelsäure angefüllter Kolben, *c* und *e* Chlorcalciumröhren, *d* eine Kugelröhre. — Zur Ausführung der Operation wägt man die Substanz, deren Wassergehalt bestimmt werden soll, in der wohlgetrockneten Röhre *d* ab; verbindet alsdann *d* mit *c* und der genau gewogenen Chlorcalciumröhre *e* durch gute, zuvor scharf getrocknete Korkstopfen, öffnet den Hahn des Gasometers ein wenig, so dass die in *b* und *c* vollständig entwässerte Luft langsam durch *d* streicht, erhitzt alsdann die Röhre *d* durch Unterhalten einer Weingeistlampe bei *f* bis über den Siedepunkt des Wassers (der Stopfen darf jedoch nicht anbrennen) und setzt zuletzt, während man bei *f* die angegebene Temperatur unterhält, die die Substanz enthaltende Kugel einer gelinden Glühhitze aus. Wenn alles Wasser ausgetrieben ist, lässt man die Luft noch

einige Augenblicke länger durch den Apparat gehen, nimmt diesen dann auseinander und wägt das Chlorcalciumrohr *e* (nach dem Erkalten) wieder. Seine Gewichtszunahme giebt die Menge des in der Substanz enthaltenen Wassers an.

Anstatt einen mittelst eines Gasometers erzeugten Luftstrom zum Fortführen und zuletzt zum Verdrängen des Wasserdampfes aus der Röhre anzuwenden, kann man auch in einer trocknen Röhre die Substanz mit kohlensaurem Bleioxyd glühen, da dessen Kohlensäure beim Glühen entweicht und somit derselbe Zweck erreicht wird. Man wendet diese Methode hauptsächlich dann an, wenn es sich darum handelt, eine Säure, welche sich sonst mit dem Wasser verflüchtigen würde, zurückzuhalten, z. B. bei der Bestimmung des Wassers im sauren schwefelsauren Kali etc.

Figur 13. versinnlicht die Anordnung des Apparates.

Fig. 13.

a b ist ein gewöhnlicher Verbrennungsofen, *c f'* die zu glühende Röhre, von *c* bis *d* mit bis zum anfangenden Zersetzen geglühtem und in einer verschlossenen Röhre erkaltetem kohlensauren Bleioxyd gefüllt; von *d* bis *e* liegt die mit kohlensaurem Bleioxyd innig gemischte Substanz, von *e* bis *f* reines kohlensaures Bleioxyd. Durch den wohlgetrockneten Kork *f'* ist die Röhre mit dem gewogenen Chlorcalciumrohr *g* verbunden. Bei der Operation erhitzt man die Röhre von *f'* nach *c* fortschreitend, indem man sie mit glühenden Kohlen umgiebt. Der vordere Theil derselben muss dabei so heifs erhalten werden, dass man ihn eben noch, aber kaum, mit den Fingern kurze Zeit anfassen kann. Alles Nähere siehe unten bei der organischen Elementaranalyse. Das Mischen nimmt man zweckmäfsig mit einem Drahte vor. Die Röhre kann kurz und eng sein.

Die angeführten Methoden der directen Wasserbestimmung sind jedoch immer noch nicht für alle Fälle ausreichend, in welchen die sub a. beschriebene unzulässig ist; sie können nämlich nur dann mit Erfolg angewendet werden, wenn die mit dem Wasser entweichenden Substanzen von der Art sind, dass sie nicht ebenfalls ganz oder theilweise in der Chlorcalciumröhre (oder einer Kaliröhre, mit welcher man diese vertauschen könnte) verdichtet werden, so wären sie z. B. ganz geeignet, um den Wassergehalt des basisch kohlensauren Zinkoxyds zu bestimmen, unzu-

lässig aber zur Bestimmung des Wassers im schwefelsauren Natronammoniak. In Fällen, wie der zuletzt erwähnte, muss man die Substanzen entweder gerade wie bei einer organischen Elementaranalyse (siehe unten) behandeln oder sich damit begnügen, das Wasser auf indirecte Weise zu bestimmen.

§. 18.

3. Das Ueberführen in gelösten Zustand.

Ehe die Analyse weiter verfolgt werden kann, ist es in den meisten Fällen erforderlich, die Substanz zuerst in Lösung überzuführen. Der einfachere Fall ist hierbei der, dass der Körper durch directes Behandeln mit Wasser, mit einer Säure oder einem Alkali u. s. w. gelöst werden kann, umständlicher ist die Auflösung, wenn dieselbe durch vorhergehende Aufschliefsung vorbereitet werden muss.

Hat man Substanzen zu analysiren, deren Bestandtheile zu Lösungsmitteln sich ganz verschieden verhalten, so ist es keineswegs nothwendig, die Substanz erst ganz zu lösen; im Gegentheile erreicht man die Trennung dann meistens am einfachsten und schnellsten durch die Lösungsmittel selbst. Hätte man z. B. ein Gemenge von salpetersaurem Kali, kohlensaurem Kalk und schwefelsaurem Baryt, so würde man diese Substanzen auf eine ganz genaue Weise trennen können, wenn man zuerst durch Wasser den Salpeter, dann durch Salzsäure den kohlensauren Kalk entfernte, der unlösliche schwefelsaure Baryt bliebe alsdann rein zurück.

§. 19.

a. Directe Auflösung.

Man nimmt sie je nach Umständen in Bechergläsern, Kolben oder Schalen vor und unterstützt die Einwirkung, wenn nöthig, durch Erwärmen. Das letztere geschieht am sichersten im Wasserbade. Nimmt man es über freiem Feuer oder im Sandbade vor, so hat man sich zu hüten, dass die Flüssigkeiten nicht in wallendes Kochen kommen, in welchem Falle ein Verlust durch Verspritzen fast unvermeidlich ist. Flüssigkeiten, in welchen sich ein unlöslicher oder noch nicht gelöster Bodensatz befindet, stofsen und spritzen, über der Lampe erhitzt, oft bei einer vom Siedepunkte noch weit entfernten Temperatur.

Ist eine Auflösung von Gasentwicklung begleitet, so nimmt man sie in einem schief zu stellenden Kolben vor, damit die auf-

spritzenden Tröpfchen an die Wandung des Gefäfses geworfen und nicht durch den Gasstrom herausgerissen werden.

§. 20.

b. Auflösung vermittelt durch Aufschliefsung.

Je nach der Art und den Bestandtheilen der aufzuschliefsenden Substanz wählt man als Aufschliefsungsmittel entweder kohlensaures Natron oder auch kohlensaures Natron-Kali, kohlensauren Baryt oder Barythydrat, oder endlich saures schwefelsaures Kali.

Will man allgemeine Regeln aufstellen, so kann man sagen, dass das kohlensaure Natron angewendet wird, wenn Schwerspath, Cölestin oder Gyps, sowie wenn kieselsäurehaltige Mineralien, welche frei von Alkali sind, oder in denen man das Alkali nicht bestimmen will, aufgeschlossen werden sollen; — kohlensaurer Baryt oder Barythydrat dient zum Zerlegen alkalihaltiger Kieselsäureverbindungen, behufs der Bestimmung der Alkalien, — und das saure schwefelsaure Kali endlich ist besonders geeignet zur Aufschliefsung gewisser in Salzsäure unlöslicher Thonerdeverbindungen. — Bedingung bei fast allen Aufschliefsungen ist, dass die Substanz auf's feinste gepulvert und geschlämmt sei, im andern Falle kann man nie hoffen, eine vollständige Zersetzung zu Stande zu bringen.

α. Aufschliefsung mit kohlensaurem Natron.

Man mengt die aufzuschliefsende gepulverte Substanz je nach ihrer Natur mit der 3- bis 4fachen Gewichtsmenge zerfallenen, völlig wasserfreien kohlensauren Natrons mittelst eines unten rund geschmolzenen Glasstabes in demselben Platintiegel, in welchem die Schmelzung vorgenommen werden soll, streicht den Glasstab an einer kleinen Menge auf einem Kartenblatte befindlichen kohlensauren Natrons ab und giebt dieses ebenfalls in den Tiegel. Derselbe wird alsdann wohlbedeckt je nach seiner Gröfse entweder über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug oder, eingesetzt in einen mit gebrannter Magnesia fest gefüllten hessischen Tiegel, im Kohlenfeuer, einer anfangs gelinden, allmälig gesteigerten, zuletzt möglichst heftigen Glühhitze eine halbe bis ganze Stunde lang ausgesetzt, so dass die Mischung entweder geschmolzen oder zum wenigsten zusammengesintert ist. Nach dem Erkalten wird der Inhalt des Tiegels mit Wasser (bei schwefelsauren alkalischen Erden) oder mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure (bei Silicaten) behandelt. In den meisten Fällen kann man durch gelindes Drücken

des Tiegels bewirken, dass der geschmolzene Kuchen sich von dem Tiegel ablöst. Hat man mit Silicaten zu thun, so bringt man die geschmolzene Masse (oder auch den Tiegel sammt Inhalt) in ein Becherglas, übergiefst mit der 10- bis 15fachen Menge Wasser, und setzt alsdann nach und nach Salzsäure zu, indem man das Becherglas mit einer Glasplatte, weit besser mit einem grofsen Uhrglase oder auch einem aufsen ganz reinen Porzellanschälchen bedeckt, damit die durch die entweichende Kohlensäure hinaufgerissenen Tropfen nicht verloren gehen, sondern zuletzt in's Glas gespült werden können. Den Tiegel spült man ebenfalls mit verdünnter Salzsäure aus und vereinigt die erhaltene Lösung mit der Hauptlösung.

Die Auflösung wird durch gelinde Wärme unterstützt. Auch wenn sie ganz erfolgt ist, setzt man das Erwärmen noch eine Zeit lang fort, damit die Kohlensäure vollständig ausgetrieben wird; im andern Falle würde ihr Entweichen beim Abdampfen durch Spritzen Verlust veranlassen. — Setzt sich beim Behandeln mit Salzsäure ein Salzpulver (Chlornatrium oder Chlorkalium) ab, so ist dies ein Zeichen, dass man zu wenig Wasser genommen hat und demnach noch welches zusetzen muss.

Ist die Aufschliefsung vollständig gewesen, so ist die durch Salzsäure erhaltene Lösung entweder ganz klar oder es schwimmen darin leichte Flocken von Kieselsäure umher. Setzt sich am Boden ein schweres, beim Reiben mit einem Glasstabe sandig anzufühlendes Pulver ab (unaufgeschlossenes Mineral), so rührt dies in der Regel davon her, dass dasselbe nicht fein genug geschlämmt war. Man kann zwar in dem Falle das Unaufgeschlossene abfiltriren, trocknen, wägen und sein Gewicht von der ursprünglich genommenen Menge abziehen, besser ist es aber, das Unaufgeschlossene noch einmal mit kohlensaurem Alkali zu schmelzen und am besten, die ganze Aufschliefsung mit feiner geschlämmtem Mineralpulver noch einmal zu machen.

β. Aufschliefsung mit Barythydrat oder kohlensaurem Baryt.

Um mit kohlensaurem Baryt allein aufzuschliefen, bedarf es einer sehr hohen, nur in einem Sefström'schen Ofen zu erreichenden Temperatur, denn selbst in der stärksten Hitze, die ein Windofen zu geben im Stande ist, schmilzt derselbe nicht und nur im schmelzenden Zustande bewirkt er vollständige Aufschliefsung. Dieselbe ist jedoch alsdann auch so energisch, dass selbst die am schwierigsten zu zerlegenden Fossilien leicht und vollstän-

dig zersetzt werden. Auf 1 Theil des Minerals nimmt man 4 bis 6 Theile kohlensauren Baryt. Die Schmelzung geschieht in einem Platintiegel, der in einen andern, mit Magnesia gefüllten von feuerfestem Thon eingesetzt wird. Den Tiegel lässt man eine Viertelstunde im Feuer.

Bei leichter zerlegbaren Mineralien erreicht man denselben Zweck auf eine leichtere Art durch Anwendung von Barythydrat, welches von seinem Krystallwasser befreit ist. Man nimmt auf 1 Theil des Minerals 4 bis 5 Theile desselben und überdeckt das recht innig zu machende Gemenge zweckmäfsig mit einer Lage von kohlensaurem Baryt. Das Aufschliefsen kann über einer guten Weingeistlampe ausgeführt werden; am besten geschieht es in Silbertiegeln; Platintiegel werden ein wenig angegriffen. Die Masse kommt entweder ganz in Fluss oder sie sintert wenigstens völlig zusammen.

Gleichgültig ob man mit kohlensaurem Baryt oder mit Barythydrat aufgeschlossen hat, nach dem Erkalten reinigt man die Aufsenseite des Tiegels, übergiefst ihn dann in einem Becherglase mit 10 bis 15 Theilen Wasser, setzt Salzsäure oder Salpetersäure zu und verfährt überhaupt wie zuvor bei den Aufschliefsungen mit kohlensaurem Alkali angegeben wurde. Man hat sich zu hüten, dass man nicht auf einmal zu viel Salzsäure zusetzt, weil das gebildete Chlorbaryum darin schwer löslich ist und demnach, indem es die noch unangegriffenen Theile als eine in der vorhandenen Flüssigkeit unlösliche Hülle umgiebt, die weitere Auflösung hemmt.

γ. Aufschliefsung mit saurem schwefelsauren Kali.

Man mengt 1 Theil des gepulverten und geschlämmten Minerals mit 5 bis 6 Theilen zerriebenen sauren schwefelsauren Kali's in einem Platintiegel, bedeckt denselben, um das zu rasche Verdampfen des Säureüberschusses zu verhüten, mit seinem Deckel, erhitzt ihn über der Spiritusflamme bis zum Schmelzen seines Inhaltes und erhält ihn bei dieser Temperatur, bis Alles zu einer durchsichtigen Masse gelöst ist. Nach dem Erkalten wird dieselbe mit Wasser zum Kochen erhitzt, wobei sie sich je nach der Art des Minerals entweder ganz oder mit Hinterlassung eines Rückstandes löst.

§. 21.

4. Das Ueberführen der aufgelösten Körper in wägbare Formen.

Um einen Körper aus seiner Lösung in eine zur Gewichtsbestimmung geeignete Form überzuführen, dienen zwei Operationen: das Abdampfen, oder die Fällung. Die erstere kann man nur dann anwenden, wenn der Körper, dessen Gewicht man bestimmen will, bereits in dem Zustande, in welchem er sich zur Gewichtsbestimmung eignet, in Lösung ist, oder durch Abdampfen mit einem oder dem andern Reagens in denselben versetzt werden kann Als weitere Bedingung der Anwendbarkeit derselben ist zu bemerken, dass er sich allein in Lösung befinden muss oder doch nur mit solchen Substanzen, welche beim Abdampfen oder Glühen entweichen. So würde schwefelsaures Natron in wässeriger Lösung durch ganz einfaches Abdampfen zu bestimmen sein, während man kohlensaures Kali besser durch Abdampfen mit Salmiaklösung in Chlorkalium verwandelte. — Der Fällung kann man sich immer bedienen, wenn sich ein Körper durch irgend ein Mittel aus seinem gelösten Zustande in einen im vorhandenen Lösungsmittel unlöslichen überführen lässt.

§. 22.

a. Abdampfen.

Beim Abdampfen als pharmaceutisch- oder technisch-chemische Operation kommt vor Allem Ersparniss an Zeit und Brennmaterial in Betracht, beim Abdampfen zum Behufe quantitativer Analysen sind diese Gesichtspunkte untergeordnet und dafür treten zwei andere hervor, nämlich Vermeidung allen Verlustes und Schützen gegen jede Verunreinigung.

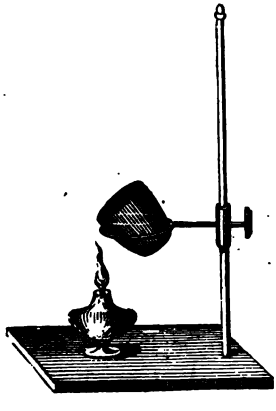
Wenn eine Flüssigkeit zum wallenden Kochen gebracht wird, so gehen durch Aufspritzen fortwährend und unvermeidlich kleine Tröpfchen verloren; man bedient sich deshalb zum Abdampfen wässeriger Lösungen am liebsten der Hitze des kochenden (bei alkoholischen oder ätherischen Lösungen der des mehr oder weniger warmen) Wassers, um die Flüssigkeit gegen zu hohe Temperatur zu schützen. Ist man im Besitz eines Beindorf'schen oder eines ähnlich construirten Dampfapparates, so stellt man das Gefäfs ohne Weiteres in einen seiner Gröfse entsprechenden Ausschnitt, im andern Falle bedient man sich des in Fig. 14. abgebildeten Wasserbades.

Es besteht aus starkem Kupferblech, wird beim Gebrauch zur Hälfte mit Wasser gefüllt, und dieses durch eine Weingeist- oder Oel-Lampe im Kochen erhalten. Um auf demselben in Schalen und Tiegeln von verschiedener Gröfse abdampfen zu können, dienen Ringe mit entsprechenden Ausschnitten, welche geradezu aufgelegt werden. Man giebt dem Gefäfs von *a* nach *b* eine Ausdehnung von 4—6 Zoll.

Fig. 14.

Gröfsere Mengen Flüssigkeit lassen sich, sofern man zu verhüten weifs, dass sie nicht in's Kochen kommen, recht gut auch im Sandbade, auf einem Stubenofen, oder auch über freiem Feuer abdampfen. Das letztere ist bei gehöriger Vorsicht, und wenn man mit klaren und beim Abdampfen keinen Niederschlag absetzenden Flüssigkeiten zu thun hat, eine wohl zu empfehlende, fördernde und sehr reinliche Methode. Man bedient sich dazu einer Weingeist- oder Oel-Lampe, deren Flamme man leicht so reguliren kann, dass die Temperatur zwischen 70° und 90° bleibt. — Ein solches Abdampfen darf jedoch nur so lange fortgesetzt werden, als die Flüssigkeit noch ziemlich verdünnt ist. Das letzte Abdampfen zur Trockne geschieht immer am besten im Wasserbade oder in einem andern Bade von hinlänglich niederer Temperatur. — Wollte man eine Flüssigkeit, in der sich ein unlöslicher Bodensatz befindet, über freier Lampe auch bei ganz schwacher Hitze in einer Schale auf gewöhnliche Weise abdampfen, so würde ein Verlust doch kaum zu vermeiden sein, weil alsdann, gehemmt durch den Bodensatz, die Wärme sich nicht gleichmäfsig vertheilt, und hierdurch kleine Dampfexplosionen (Stofsen der Flüssigkeit) herbeigeführt werden. Diesem Uebelstande kann man vorbeugen, wenn man das Abdampfen in einem schief stehenden Tiegel vornimmt, wie Fig. 15. zeigt.

Fig. 15.



Man leitet dabei die Flamme immer so, dass sie den Tiegel über dem Niveau der Flüssigkeit trifft.

Manche Salzlösungen haben die Eigenschaft, sich beim Abdampfen an den Wänden des Gefäfses hinaufzuziehen und diese sodann zu übersteigen.

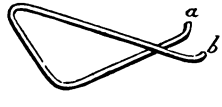
Durch dieses Effloresciren wird natürlich sehr leicht Verlust herbeigeführt. Dampft man in einem schief stehenden Tiegel durch Erhitzung von oben ab, so hat man es nicht zu befürchten, weil alsdann die Gefäfswand so heifs ist, dass die sich hinaufziehende Flüssigkeit gleich verdampft, das aufgelöste Salz hinterlassend. Beim Abdampfen in Schalen beugt man dem Uebelstande in der Regel schon dadurch hinreichend vor, dass man den Rand der Schale und den obersten Theil ihrer innern Wandung mit einer überaus dünnen Talgschicht durch Darüberstreichen mit dem fett gemachten Finger überzieht. —

Eine Flüssigkeit, aus der sich beim Abdampfen ein Gas in Blasen entwickelt, lässt sich eben so wenig wie eine wallend kochende ohne Verlust abdampfen. Hat man mit einer so beschaffenen zu thun, so muss sie zuvor in einem schief stehenden Kolben erhitzt werden, bis das Gas ausgetrieben ist.

Hat man Gelegenheit in einem Raume abzudampfen, in den während des Abdampfens Niemand kommt, und in welchem auch keine andere Ursache vorhanden ist, wodurch Staub in der Luft suspendirt wird, so ist dies eine Annehmlichkeit von grofsem Belang; denn in dem Falle ist es ein Leichtes, die Flüssigkeit rein zu erhalten, es ist alsdann nicht einmal nothwendig, die Schalen irgendwie zu bedecken. Arbeitet man aber in einem Laboratorium mit Anderen zusammen, hat man mit Zugluft zu kämpfen, befinden sich Kohlenfeuer in dem Raume, so kann man nicht sorgfältig genug sein, um die abdampfenden Flüssigkeiten gegen Staub, Asche und Schmutz zu sichern.

Zu dem Behufe dreht man entweder die Schale mit Fliefspapier zu, oder man legt ein aus einem Glasstabe gebogenes

Fig. 16.



Dreieck auf dieselbe, breitet darüber ein Blatt Fliefspapier und beschwert dieses durch einen Glasstab, welcher quer darüber gelegt und durch die etwas aufgebogenen Enden des Dreiecks *a* und *b* am Herabfallen gehindert wird. — Als die zweckmäfsigste Methode jedoch hat sich folgende bewährt.

Man lässt sich von einem Siebmacher 2 dünne Holzreifchen

Fig. 17.

(Fig. 17.) anfertigen, von denen das eine locker in das andere passt, legt über das kleinere ein Blatt Fliefspapir und schiebt das andere darüber. Man bekommt auf diese Art einen Deckel, der allen Anforde-

rungen entspricht. Er schützt vollkommen gegen Staub, er lässt sich leicht abnehmen, das Papier kann nicht in die Flüssigkeit eintauchen, es hält lange, kann überaus leicht erneuert werden, und das Abdampfen geht ungehindert von Statten. —

Zuweilen ist es erforderlich, dass ein durch Abdampfen auf dem Wasserbade erhaltener Salzrückstand zu einem oder dem anderen Zwecke über 100° erhitzt werden muss Man bedient sich alsdann entweder eines Sandbades oder auch eines Luftbades, als welches der Fig. 14. abgebildete Apparat ganz gut benutzt werden kann (wenngleich er dadurch mit der Zeit ruinirt wird), und versäumt nicht, die Salzmasse fortwährend mit einem Platin- oder Glasspatel umzurühren. —

Das Abdampfen geschieht in der Regel in Platin-, Silber-, Porzellan- oder Glasschalen, zuweilen auch in Bechergläsern, Retorten oder Kolben, oder endlich, wie bereits erwähnt, in Tiegeln. Soll eine Flüssigkeit bei Abschluss der Luft abgedampft werden, so bedient man sich einer tubulirten Retorte und leitet durch den Tubulus je nach Umständen Wasserstoffgas oder Kohlensäure mittelst einer Röhre hinein, welche fast bis zum Spiegel der Flüssigkeit reicht. — Welche Gefäfse sich in diesen oder jenen Fällen am besten eignen, kann nach dem, was vorausgeschickt ist, der eigenen Beurtheilung füglich überlassen bleiben. — In Bezug auf das Material gilt als erste und wesentlichste Bedingung, dass es von der abzudampfenden Flüssigkeit nicht angegriffen werde. In welcher Weise in dieser Hinsicht Glas- und Porzellangefäfse auf ihre Brauchbarkeit zum Abdampfen saurer Flüssigkeiten zu prüfen sind, ergiebt sich von selbst; man erwärmt nämlich längere Zeit darin reine Salzsäure oder Salpetersäure, dampft sie bis auf einen kleinen Rückstand ab und beobachtet, ob dieser beim völligen Verdunsten in einer Platinschale etwas zurücklässt.

Es bleibt jetzt noch übrig, vom Wägen der durch Abdampfen erhaltenen Rückstände zu sprechen. Wir meinen darunter nur die in Wasser löslichen, denn von den anderen, welche durch Filtration getrennt werden, wird bei der Fällung die Rede sein. — Das Wägen geschieht immer in dem Gefäfse, in welchem das Abdampfen zu Ende geführt wurde, am besten in einer Platin- oder Silberschale von 2—3 Zoll Durchmesser, weil diese bei gleichem Inhalte leichter sind als Porzellangefäfse.

Meistens beträgt die Menge der Flüssigkeit so viel, dass es allzu lange aufhalten würde, dieselbe nach und nach in einer so kleinen Schale abzudampfen. Man concentrirt sie in dem Falle

in einer gröfsern und beendet das Abdampfen in der zum Wägen bestimmten kleinern. Beim Ueberfüllen bestreicht man den Ausguss der Schale ein wenig mit Talg und lässt die Flüssigkeit an einem Glasstabe herablaufen (Fig. 18).

Fig. 18.

Zuletzt spült man die Schale vorsichtig mit Hülfe einer Spritzflasche aus, bis eine Probe des letzten Waschwassers auf Platinblech verdampft keinen Rückstand mehr hinterlässt.

Hat man das Salz nunmehr in der Schale, in welcher es gewogen werden soll, und ist es so weit abgedampft, als dies im Wasserbade zu erreichen ist, so hat man zu unterscheiden, ob das Salz geglüht werden kann oder nicht. Ist das erstere der Fall, so bedeckt man die Schale am besten mit einem Deckel von dünnem Platinblech, in Ermangelung eines solchen wohl auch mit einer dünnen Glasplatte, und erhitzt über der Lampe so lange ganz gelinde, bis alles in der Substanz etwa noch enthaltene Wasser ausgetrieben ist, alsdann stärker bis zum Glühen der Schale. (Eine Glasplatte muss dabei natürlich entfernt werden.) Nach dem Erkalten (was man bei Wasser anziehenden Substanzen unter einer Glocke neben Schwefelsäure, Fig. 3, geschehen lässt) wird sie nebst ihrem Inhalte bedeckt gewogen. Bei Substanzen, welche, wie z. B. Kochsalz, Decrepitationswasser enthalten, ist es sehr zweckmäfsig, dieselben nach dem Wegnehmen vom Wasserbade und vor dem Erhitzen auf der Lampe der etwas über 100° zu erhaltenden Hitze eines Luft- oder Sandbades oder eines Stubenofens auszusetzen. —

Kann der Rückstand nicht geglüht werden, wie z. B. eine organische Substanz, ein Ammoniaksalz etc., so wird er in dem Schälchen bei einer seiner Natur entsprechenden Hitze getrocknet. In manchem Falle reicht demnach schon die des Wasserbades hin, z. B. bei Salmiak, in anderen muss man ein Oel- oder Luftbad anwenden, siehe oben §. 14. Unter allen Umständen muss das Trocknen so lange fortgesetzt werden, bis die zwei letzten Wägungen der Substanz, zwischen welchen dieselbe eine viertel bis halbe Stunde der Trockenhitze ausgesetzt war, völlig übereinstimmen. Das Schälchen beim Wägen zu bedecken, ist dringend anzurathen.

§. 23.

b. Fällung.

Weit häufiger noch als das Abdampfen kommt bei quantitativen Analysen die Fällung vor, indem sie nicht nur dazu dient, Substanzen in wägbare Formen zu bringen, sondern namentlich auch dazu, sie von einander zu scheiden. — Bei allen durch Fällung vermittelten quantitativen Bestimmungen ist die leitende Idee die, einen unlöslichen Niederschlag von einer Flüssigkeit zu trennen. Bei im Uebrigen gleich bleibenden Umständen, müssen demnach die Resultate um so genauer ausfallen, je mehr die gefällte Substanz den Namen unlöslich verdient, und bei gleichem Grade der Löslichkeit wird bei dem Niederschlage der kleinste Verlust stattfinden, welcher mit der geringsten Menge Lösungsmittel zusammenkommt.

Hieraus ergiebt sich erstens, dass man bei durch sonstige Umstände nicht gehinderter Wahl einen Körper am besten in seiner unlöslichsten Verbindung fällt, — so schlägt man Baryt besser als schwefelsaures denn als kohlensaures Salz nieder; — zweitens, dass, wenn man mit Niederschlägen zu thun hat, die in der vorhandenen Flüssigkeit nicht unlöslich sind, man darnach trachten muss, diese durch Abdampfen erst so viel als thunlich zu entfernen, — so engt man eine verdünnte Strontianlösung erst ein, ehe man den Strontian durch Schwefelsäure fällt; — drittens, dass, wenn man mit Niederschlägen zu thun hat, die zwar in der vorhandenen Flüssigkeit etwas auflöslich, in einer andern aber, in welche sich die vorhandene durch irgend einen Zusatz verwandeln lässt, unlöslich sind, man darnach strebe, diese Veränderung herbeizuführen, — so verwandelt man Wasser durch Zusatz von Alkohol in Weingeist, wenn man Platinsalmiak, Chlorblei, schwefelsauren Kalk etc. vollständig fällen will, — so setzt man dem Wasser Ammoniak zu, um basisch phosphorsaures Bittererdeammoniak darin unlöslich zu machen etc. —

Zum Fällen bedient man sich meistens der Bechergläser. Muss jedoch kochend gefällt oder der Niederschlag mit der Flüssigkeit eine Zeit lang im Sieden erhalten werden, so wendet man Kolben oder Schalen an.

Je nach der Beschaffenheit der entstandenen Niederschläge werden dieselben von der Flüssigkeit, in welcher sie suspendirt sind, entweder durch Decantation, oder aber durch Filtration geschieden.

§. 24.

α. Fällung mit darauf folgender Decantation.

Setzt sich ein Niederschlag in einer Flüssigkeit so gut ab, dass dieselbe völlig klar abgegossen werden kann, und geschieht dieses so schnell, dass zu dem Auswaschen nicht allzu lange Zeit erfordert wird, so wählt man, wie z. B. bei Chlorsilber, metallischem Quecksilber etc. zur Abscheidung und Aussüfsung desselben die Decantation.

Will man diese, bei gehöriger Vorsicht eben so fördernde als genaue, Abscheidungsmethode mit Erfolg ausführen, so ist es in den meisten Fällen nothwendig, gewisse Regeln zu beobachten, um zu bewirken, dass sich die Niederschläge vollständig und schnell absetzen. Als allgemeinen Satz kann man aufstellen, dass Erhitzen des Niederschlages mit der Flüssigkeit ersterem die gewünschten Eigenschaften verleihe; in mehreren Fällen genügt aber zu diesem Behufe Erhitzen allein nicht, in manchen muss geschüttelt werden, wie bei Chlorsilber, in anderen ist Zusatz irgend eines Reagens nothwendig, so der Salzsäure bei Quecksilberfällungen etc. Von diesen Regeln wird unten in dem vierten Abschnitte ausführlich die Rede sein, ebenso von den Gefäfsen, welche sich zu dieser Art der Fällung bei den verschiedenen Substanzen am besten eignen.

Ist der Niederschlag so oft mit erneuerten Mengen der geeigneten Flüssigkeit ausgewaschen, dass in den letzt abfliefsenden Portionen keine Spur einer aufgelösten Substanz mehr zu entdecken ist, so bringt man ihn, wenn er sich noch nicht darin befindet, in einen geeigneten Tiegel oder ein Schälchen, giefst die Flüssigkeit so weit als möglich ab und trocknet oder glüht alsdann den Inhalt, je nachdem es seine Natur verlangt. — Da man bei der angeführten Art des Auswaschens eine viel gröfsere Menge Wasser braucht, als beim Aussüfsen auf Filtern, so kann man mittelst Decantation nur dann genaue Resultate erhalten, wenn die Niederschläge ganz unlöslich sind. Aus demselben Grunde wendet man diese Operation nicht gerne an, wenn in den abgegossenen Flüssigkeiten noch sonstige Bestandtheile bestimmt werden sollen.

§. 25.

β. Fällung mit darauf folgender Filtration.

In allen Fällen, in welchen die Decantation nicht anwendbar ist, also bei weitem in den meisten, wendet man zur

Trennung der Niederschläge von Flüssigkeiten die Filtration an.

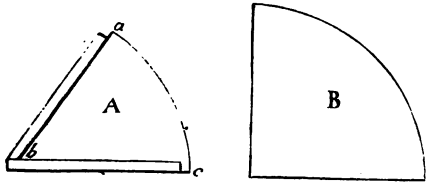
aa. Filtrirapparat. Das Filtriren geschieht mit sehr wenigen Ausnahmen bei quantitativen Bestimmungen ausschliefslich durch Papier.

Man wählt immer kreisrunde, glatte, nie faltige Filter. Auf die Beschaffenheit des Filtrirpapiers kommt sehr viel an. Es muss, wenn es vorzüglich sein soll, 3 Eigenschaften vereinigen; nämlich erstens auch feine Niederschläge völlig zurückhalten, zweitens schnell filtriren und drittens möglichst wenig unorganische Bestandtheile enthalten, namentlich aber keine in alkalischen oder sauren Flüssigkeiten lösliche.

Es hält in Deutschland ziemlich schwer, sich Filtrirpapier zu verschaffen, welches diesen Anforderungen so genügend entspricht, wie solches aus einigen schwedischen Fabriken. Das meiste unter dem Namen »schwedisches Filtrirpapier« in Berlin und an anderen Orten verkaufte filtrirt nämlich erstens weit langsamer, als das ächte, hinterlässt ferner etwa 0,3 Proc. Asche, während das ächte weit weniger liefert, und giebt an Säuren merkliche Spuren von Kalk, Bittererde und Eisen ab. Zu genauen Versuchen ist es deshalb erforderlich, dasselbe zuerst mit Salzsäure auszuziehen, dann die Säure mit Wasser vollständig auszuwaschen und das Papier wieder zu trocknen.

In jeder Beziehung anzurathen ist es, geschnittene Filtra von verschiedener Gröfse vorräthig zu halten. Man schneidet sie entweder nach kreisrunden Stücken Pappe oder Blech, oder noch zweckmäfsiger mit Hülfe der Mohr'schen Schablonen, Fig, 19, welche man von Blech in verschiedenen Gröfsen anfertigen lässt. Das Papierblatt, aus welchem das Filter geschnitten werden soll, wird doppelt zusammengefaltet, so dass die Kanten einen rechten Winkel bilden, alsdann in die Schablone *A* eingelegt, das Blech *B*, dessen Schenkel etwas weniges kürzer sind, als die der Grundfläche *A*, darüber geschoben, und das überstehende Papier mit einer Scheere abgeschnitten. Auf diese Art gemachte Filtra sind völlig rund und einander ganz gleich.

Fig. 19.

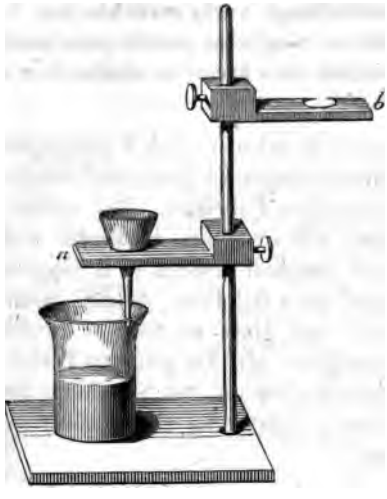


Was die Trichter betrifft, welche man am besten von Glas

nimmt, so ist es, wenn sie zu quantitativen Analysen geschickt sein sollen, ganz besonders wichtig, dass sie im geeigneten Winkel (60°) geneigt und nicht bauchig sind.

Die Filtra dürfen nicht über den Rand des Trichters herausragen, am besten ist es, wenn ihre Radien eine oder zwei Linien kleiner sind, als die der Trichter. Sie werden fest in diese eingedrückt, so dass das Papier an den Wänden überall anliegt, alsdann mit Wasser angefeuchtet und dieses abtröpfeln gelassen, nicht oben ausgegossen.

Fig. 20.



Die Trichter werden beim Filtriren auf ein Filtrirgestell gesetzt, welches ihnen nicht gestattet, ihre Lage zu verändern. Die Form und Einrichtung der Gestelle, welche mir von allen als die einfachste und praktischste erscheint, ist in Fig. 20 abgebildet.

Sie werden von festem Holze gemacht und lassen in der That nichts zu wünschen übrig. Der Ausschnitt für den Trichter muss, damit dieser fest sitzt, nach unten conisch verlaufen. Als eine grofse Bequemlichkeit dieser Gestelle ist zu rühmen, dass man die ganze Einrichtung mit gröfster Leichtigkeit und ohne irgend etwas zu verändern, hin- und hertragen kann. Der Arm *b* dient zum Befestigen einer Auswaschflasche. Filtrirgestelle, die an einer Säule mehrere Arme und in diesen Ausschnitte für Trichter haben, sind mir nie praktisch erschienen.

§. 26.

bb. Regeln beim Filtriren. In Bezug auf die abzufiltrirenden Niederschläge ist ebenfalls Mancherlei zu beobachten. Alle diejenigen, welche käsige, gelatinöse, flockige oder krystallinische Beschaffenheit haben, können, wenn nicht andere Umstände Verzögerung erheischen, unmittelbar nach der Präcipitation abfiltrirt werden; man hat dabei nicht zu fürchten, dass die Flüssigkeit

trüb durch's Filter gehe. — Bei feinpulverigen Niederschlägen hingegen ist es in der Regel nothwendig, immer aber rathsam, den Niederschlag sich setzen zu lassen, alsdann zuerst die überstehende Flüssigkeit durchzufiltriren und zuletzt den Niederschlag auf's Filter zu bringen. Wenn Nichts entgegensteht, ist es zweckmäfsig, heifs gefällte Niederschläge vor dem Erkalten abzufiltriren, denn heifse Flüssigkeiten filtriren schneller als kalte. — Dem sehr unangenehmen Umstande, dass Niederschläge mit durch die Filtra gehen, beugt man öfters mit Erfolg durch Abänderung der Flüssigkeit vor; so geht schwefelsaurer Baryt mit Wasser leicht durch's Filter, weit weniger leicht aber nach Zusatz von Salmiak.

Beim Filtriren gieſst man niemals eine Flüssigkeit direct, sondern immer mit Hülfe eines Glasstabes (siehe Fig. 18.) aus und versäumt nie, den Rand des Gefäfses, aus dem man ausgieſst, mit einer ganz dünnen Talgschicht zu überziehen. Den Strahl richtet man immer an die Seite und nie in die Mitte des Filters, widrigenfalls durch Herausspritzen leicht Verlust entsteht. — Die durchlaufende Flüssigkeit wird, je nach dem Zwecke, zu dem sie bestimmt ist, in Kolben, Bechergläsern oder Schalen aufgefangen. Man hat streng darauf zu achten, dass die Tropfen am Rande heruntergleiten und nicht mitten in die Flüssigkeit fallen, wodurch leicht etwas herausgespritzt würde. Am besten legt man die Röhre des Trichters an den obern Theil der innern Wandung des Gefäfses, wie es die Fig. 20. zeigt, an.

Filtrirt man an völlig staubfreien Orten, so ist es nicht nothwendig, den Trichter und das zur Aufnahme des Filtrats dienende Gefäfs zu bedecken; in der Regel aber ist dies unerlässlich. Man bedient sich dazu kleiner Scheiben von Fensterglas. An denen, die das eben genannte Gefäfs bedecken sollen, bringt man an der Seite einen Ausschnitt an von der Weite der Trichterröhre. In der Mitte durchlöcherte Scheiben taugen zu diesem Behufe nichts.

Hat man Flüssigkeit und Niederschlag auf das Filter gebracht und das Gefäfs, in dem sie enthalten waren, wiederholt mit Wasser ausgespült, so ist es doch in der Regel der Fall, dass noch kleine Antheile des Niederschlages an den Wänden haften. Dieselben bringt man, sofern sie sich in einem Becherglase oder einer Schale befinden, vermittelst einer Feder, welcher man nur einen kleinen Rest ihrer Fahne gelassen und diesen gerade abgeschnitten hat, in der Regel leicht heraus. — Befindet sich hingegen der kleine Rest des Niederschlages in einem Kolben, wie dies bei ko-

chend gefällten Substanzen, z. B. Kupferoxyd, der Fall sein kann oder lässt er sich überhaupt auf mechanische Weise nicht herausbringen, so löst man ihn in einer geeigneten Flüssigkeit und fällt die Lösung neuerdings. Man kann daraus entnehmen, dass man bei Körpern, für welche man keine Lösungsmittel hat, z. B. bei schwefelsaurem Baryt, diesen Umstand vermeiden muss.

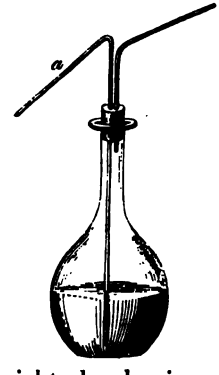
§. 27.

cc. Auswaschen. Nachdem der Niederschlag nunmehr vollständig auf dem Filter ist, hat man sein Augenmerk darauf zu richten, dass er gehörig ausgewaschen werde.

Das Auswaschen geschieht mittelst einer der bekannten Spritzflaschen.

Fig. 21.

Fig. 22.



Man sehe darauf, dass man nicht durch einen zu heftigen Wasserstrahl Verlust veranlasse. Sehr oft ist es am besten, die Spritzflasche, Fig. 21, nur als Tropfglas zu gebrauchen. Unter allen Umständen lenkt man den Wasserstrahl beim Auswaschen immer zuerst am Filterrand herum, so dass der Niederschlag in die Spitze getrieben wird.

Fig. 23.

Hat man mit wässerigen Flüssigkeiten zu thun, so bedient man sich, wenn sonst Nichts im Wege steht, am besten des heifsen Wassers zum Auswaschen. Die Arbeit wird dadurch wesentlich gefördert. Man wählt alsdann entweder die Spritzflasche, Fig. 22, oder auch folgenden Tropfapparat, Fig. 23, dessen Construction keiner weitern Erläuterung bedarf. Die Spitze *a* ist an ihrem Ende ausgezogen und abgekneipt. Um

dass Anfassen zu erleichtern, dient die mit Draht an die Flasche befestigte hölzerne Handhabe *b*.

Bei Auswaschung gelatinöser Niederschläge, z. B. des Thonerdehydrats, welches sehr lange Zeit fortgesetzt werden muss, wendet man Auswaschflaschen an. Fig. 24. und Fig. 25. zeigen solche.

Fig. 24

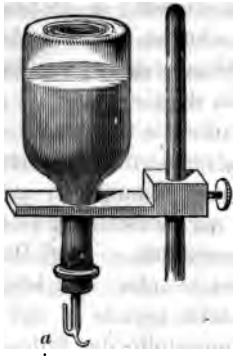
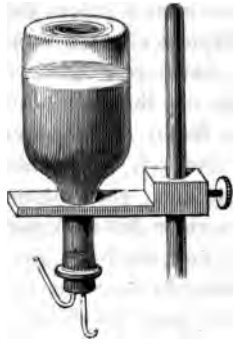
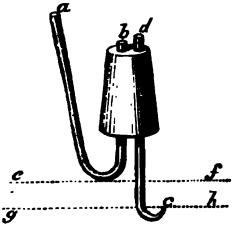


Fig. 25.



Das Princip beider ist, wie leicht zu ersehen, dasselbe. In Fig. 24. ist nur die Ausflussröhre nebst der, durch welche die den Raum des ausfliefsenden Wassers ersetzende Luft eindringt, in einem Stücke, in Fig. 25. sind es getrennte Röhren. Die Einrichtung der Fig. 24. ist etwas schwieriger darzustellen, als die der Fig. 25. Es kommt nämlich bei diesen Vorrichtungen darauf an, dass aus den gefüllten und mit den die Röhren enthaltenden Stopfen verschlossenen Flaschen beim Umdrehen kein Wasser auslaufe, während dies sogleich vor sich gehen muss, wenn man den Finger oder ein Stückchen Papier etc. mit dem in der Spitze *c* (Fig. 26) stehenden Wasser in Berührung bringt. Alsdann fliefst dasselbe unausgesetzt aus, während durch *a b* Luft in die Flasche dringt; wird der Finger oder das Papier wieder weggenommen, so hört das Ausfliefsen wieder auf. —

Fig. 26.



Es ist sowohl zur Anfertigung wie zum Gebrauche dieser Vorrichtungen wichtig, von der Ursache der angeführten Erscheinungen eine völlig klare Vorstellung zu haben. Zu dem Behufe ist erstens in's Auge zu fassen, dass das Nichtausfliefsen

aus *c* dadurch bedingt wird, dass der Druck der Wassersäule, welche zwischen den Linien *ef* und *gh* liegt, nicht, aber beinahe, hinreichend ist, die Capillaranziehung zu überwinden, welche die Röhre *ab* auf die Flüssigkeit ausübt; und zweitens, dass das Ausfliefsen bei Berührung des in *c* enthaltenen Wassers mit einer Substanz, welche davon benetzt wird, daher rührt, dass nunmehr die Zugkraft der Wassersäule *fh plus* der Adhäsionskraft des benetzt werdenden Körpers die Capillaranziehung in *ab* überwindet. Wird die Spitze *c* unter Wasser getaucht, so hört das Ausfliefsen auf, weil hierdurch die wirkende Wassersäule verkürzt wird. Rückt man die Röhre *dc* herunter, so dass *c* unter *gh* zu liegen kommt, so fliefst das Wasser ohne Aufhören aus, weil die Zugkraft der dadurch vergröfserten Wassersäule die Capillarattraction in *ab* übersteigt, rückt man hingegen *cd* hinauf, so genügt die hinzukommende Adhäsionskraft nicht zur Herstellung eines Uebergewichtes, und es fliefst gar kein Wasser aus. — Bei Darstellung eines Auswaschröhrchens zu Fig. 24 ist es also, wie leicht einzusehen, nicht ganz leicht, die Ausflussstelle gerade in der entsprechenden Entfernung unter der Anlöthungsstelle der Röhre *a* anzubringen, während man bei der andern Vorrichtung die Röhre *dc* so lange hinein- oder herausdreht, bis der geeignete Punkt erreicht ist. Bei der Anfertigung der letztern hat man darauf Rücksicht zu nehmen, dass die Oeffnung *a* der Röhre *ab*, etwas höher liegen muss als *b*, im andern Falle wird bei jedem Glucken Wasser herausgeworfen; ferner, dass *d* etwas höher liegen muss als *b*, sonst läuft zuletzt, sobald das Wasser *b* nicht mehr schliefst, der Rest desselben ohne Aufhören aus.

Beim Gebrauche werden die Auswaschflaschen in den neben offenen Ausschnitt des an dem Filtrirgestelle befindlichen obern Armes so über den Trichter gehängt, dass *c* eben unter den Wasserspiegel kommt. Bei gehöriger Einrichtung fliefst alsdann das Wasser aus der Waschflasche in demselben Maafse nach, als es aus dem Trichter abläuft. — Einen enghalsigen Kolben geradezu in den Trichter umzustürzen, ist beim Auswaschen zu wägender Niederschläge unzulässig, weil bei dieser Einrichtung immer Antheile des Niederschlages durch die Luftblasen mit in den Kolben hinaufgerissen werden. —

Bei dem Auswaschen hat man, gleichgültig ob es ohne oder mit einem Waschapparate geschieht, darauf zu sehen, dass sich in dem Niederschlage keine Kanäle bilden, durch welche die aufgegossene Flüssigkeit abläuft, ohne den ganzen Niederschlag zu

durchsickern. Sollten solche entstanden sein, so rührt man den Niederschlag vorsichtig mit einem kleinen Glas- oder Platinspatel um.

Das Auswaschen ist beendigt, wenn alle zu entfernenden löslichen Stoffe weggewaschen sind. Wer der Beendigung des Auswaschens die gehörige Aufmerksamkeit zuwendet, vermeidet eine der Klippen, an welchen Anfänger, zum Nachtheil der Genauigkeit zu erhaltender Resultate, am häufigsten anstofsen. — In der Regel genügt es, einen Tropfen des letztablaufenden Waschwassers auf einem reinen Platinbleche verdampfen zu lassen und sich hierdurch zu überzeugen, ob noch ein Rückstand bleibt oder nicht. Sind jedoch die auszuwaschenden Niederschläge im Waschwasser nicht ganz unlöslich, wie z. B. schwefelsaurer Strontian, so muss man zu specielleren Erkennungsmitteln, die unten angegeben werden sollen, seine Zuflucht nehmen. Niemals sollte man das Auswaschen nach blofsem Dafürhalten und Meinen einstellen, — Gewissheit giebt nur die Prüfung.

§. 28.

dd. Behandlung der Niederschläge. Ehe man nun zum Wägen der Niederschläge übergehen kann, hat man als letzte Bedingung noch die zu erfüllen, sie in eine ihrer Zusammensetzung nach völlig bekannte Form überzuführen. Es geschieht dies entweder durch Glühen oder durch Trocknen. Das letztere ist umständlicher und giebt leicht weniger genaue Resultate, als das erstere, daher man es in der Regel nur bei Niederschlägen anwendet, die ohne vollständige oder theilweise Verflüchtigung nicht geglüht werden können, und deren im letztern Falle restirende Rückstände keine einen Rückschluss gestattende Zusammensetzung zeigen, — so bestimmt man z. B. Schwefelquecksilber, Schwefelblei und andere Schwefelmetalle durch Trocknen, ferner Cyansilber, Kaliumplatinchlorid etc. Ist zwischen Trocknen und Glühen der Niederschläge die Wahl gestattet, wie z. B. bei schwefelsaurem Baryt, schwefelsaurem Bleioxyd und vielen anderen Verbindungen, so zieht man das letztere dem erstern fast immer vor.

§. 29.

αα. Trocknen der Niederschläge.

Wenn ein Niederschlag auf einem Filter gesammelt, ausgewaschen und getrocknet worden ist, so hängen kleine Theile des-

selben dem Papiere so fest an, dass sie nicht vollständig von demselben entfernt werden können. Das Wägen getrockneter Niederschläge setzt demnach ein Mittrocknen und Mitwägen der Filtra voraus. Man bediente sich früher häufig zum Aufsammeln zu trocknender Niederschläge zweier gleich grofser, in einander liegender Filtra, nahm nach dem Trocknen das äufsere weg und legte es als Gegengewicht des den Niederschlag enthaltenden auf die andere Wagschale. Man ging dabei von der Voraussetzung aus, gleich grofse Filtra seien gleich schwer. Diese Annahme darf jedoch bei genauen Analysen nicht gestattet werden, denn jeder Versuch zeigt, dass 2 auf diese Art für gleich gerechnete Filtra selbst bei geringem Durchmesser um 20, 30 oder mehr Milligramme differiren. — Zur Erlangung genauer Resultate muss dasselbe Filter, in dem der Niederschlag gesammelt werden soll, vor dem Abfiltriren getrocknet und gewogen werden. Die Temperatur, bei der es getrocknet wird, muss jener gleich sein, welcher man später den Niederschlag aussetzen will. Eine weitere Bedingung ist die, dass das Papier des Filters keine Substanzen enthalten darf, welche von der zu filtrirenden Flüssigkeit gelöst werden würden.

Das Trocknen geschieht je nach der erforderlichen Temperatur im Wasser-, Luft- oder Oelbade, das Wägen immer in einem verschliefsbaren Gefäfse, gewöhnlich in einem Platintiegel. Ist das Filter dem Anscheine nach trocken, so bringt man es in den erwärmten Tiegel, lässt ihn (am besten unter einer Glocke neben Schwefelsäure) erkalten, wägt ihn, setzt den Tiegel mit dem Filter nochmals eine Zeit lang der Trockenhitze aus und wägt nach dem Erkalten wieder.

Ist das Gewicht constant geblieben, so ist das Trocknen des Filters beendigt. Man hat sich nichts weiter zu notiren, als das Gewicht des Tiegels und des trocknen Filters zusammen.

Nach dem Auswaschen des Niederschlages und nachdem das Waschwasser möglichst abgetropft ist, nimmt man das Filter mit dem Niederschlage vom Trichter, legt es zusammengefaltet auf Fliefspapier, lässt es vor Staub geschützt an einem mäfsig warmen Orte ziemlich trocken werden, bringt es zuletzt in den am Anfang mitgewogenen Platintiegel und trocknet es bei der geeigneten Temperatur im Wasser-, Luft- oder Oelbade, bis das Gewicht constant bleibt. Zieht man von demselben das oben notirte ab, so hat man das des Niederschlages. Füllt der Niederschlag das Filter ziemlich an, hält er viel Wasser zurück, oder ist das Papier sehr

Fig. 27.

dünn, so dass man das Abnehmen des Filters vom Trichter nicht ohne Gefahr, ersteres zu zerreifsen, bewerkstelligen kann, so lässt man es in dem Trichter fast trocken werden, indem man denselben, mit Fliefspapier zugedreht, in einem zerbrochenen Becherglase oder dergl. auf das Sandbad oder den Ofen stellt.

§. 30.

ββ. Glühen der Niederschläge.

Es war in früheren Zeiten üblich, Niederschläge, deren Gewicht man nach dem Glühen bestimmen wollte, mit dem Filter zu trocknen, alsdann in einen Tiegel zu schütten, das Filter rein abzuschaben und den so von letzterem getrennten Niederschlag zu glühen. Man gab auf diese Weise die, trotz des Abschabens, am Papier immer noch haftenden Theilchen verloren. Die Erfahrung hat gelehrt, dass man genauere Resultate erhält, wenn man das Filter beim Glühen des Niederschlages verbrennen lässt und das Gewicht der Filterasche in Rechnung bringt.

Wenn man, dem oben gegebenen Rathe folgend, immer Filtra von derselben Gröfse verwendet, so hat man, so lange man dasselbe Papier benutzt, nur einmal nothwendig, die Quantität der Asche für jede Filtergröfse zu bestimmen. Man nimmt zu dem Behufe 10 Filtra und lässt sie in einem schief zu stellenden Platintiegel oder in einer Platinschale verbrennen, glüht bis jede Spur Kohle verbrannt ist, bestimmt die Menge der Asche und findet so, indem man das erhaltene Gewicht mit 10 dividirt, die Aschenquantität, welche ein Filter durchschnittlich hinterlässt, mit hinreichender Genauigkeit.

Bei dem Glühen der Niederschläge selbst hat man folgende Punkte besonders zu beachten:

1) dass in keiner Weise ein Verlust entsteht;
2) dass die geglühten Niederschläge wirklich die Körper sind, als welche man sie in Rechnung bringt;
3) dass die Filtra vollständig verbrennen;
4) dass die Tiegel nicht angegriffen werden.

Wir gehen jetzt zuerst zu der Betrachtung zweier Methoden, die Niederschläge zu glühen, über, welche sich mir unter den verschiedenen, dazu in Gebrauch gekommenen, als die zweckmäfsigsten bewährt haben und charakterisiren alsdann kurz die Fälle, in denen die eine und die andere anzuwenden ist, indem

wir die Punkte etwas näher in's Auge fassen, von denen die Erfüllung der 4 angeführten Bedingungen abhängt.

Gleichgültig übrigens, welche Methode des Glühens man wählt, dem Glühen muss ein vollständiges Trocknen der Niederschläge vorausgehen. Zum Behufe solches Trocknens halte ich es für das geeignetste, das Filter im Trichter zu lassen, diesen mit Filtrirpapier zuzudrehen und das Ganze, so wie es Fig. 27. zeigt, der Wärme eines Sandbades od. dergl. auszusetzen.

§. 31.

Erste Methode:

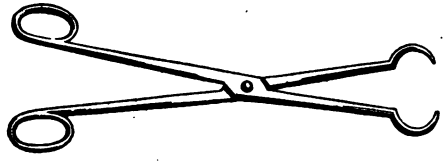
Man stellt den zur Aufnahme des Niederschlages bestimmten Tiegel auf einen Bogen Glanzpapier, nimmt das völlig trockne, den Niederschlag enthaltende Filter aus dem Trichter, drückt es über dem Bogen Papier gelinde zusammen, so dass sich der Niederschlag von dem Filter löst, und schüttet alsdann den Inhalt in den Tiegel. Die noch am Papiere haftenden Theile des Niederschlages löst man durch weiteres Drücken oder gelindes Aneinanderreiben des zusammengefalteten Filters so viel wie möglich ab und bringt sie gleichfalls in den Tiegel. Das Filter schneidet man alsdann mittelst einer reinen Scheere über dem Bogen Papier in 8 oder 10 Stückchen, erhitzt den Deckel des Tiegels über der Berzelius'schen Lampe zum Glühen und lässt eins der Filterstücke nach dem andern darauf verbrennen, indem man sie mit einer Pincette darauf legt, zuletzt giebt man so lang gelinde Glühhitze, bis die letzte Spur Kohle verbrannt ist.

Bei Niederschlägen, welche in dem Waschwasser nicht völlig unlöslich sind, wie z. B. das basisch phosphorsaure Bittererdeammoniak, in welchen Fällen demnach das Filter von einer wenn auch überaus verdünnten Salzlösung durchdrungen ist, gelingt ein ganz vollständiges Einäschern oft erst nach langer Zeit. Man kann es beschleunigen, wenn man mittelst eines dünnen Platinspatels die noch kohligen Theile durch gelindes Aufdrücken mit dem glühenden Deckel in innige Berührung bringt. Ein gewisses Maafs von Geduld ist übrigens zu dieser Operation immer erforderlich. Es braucht kaum erwähnt zu werden, dass man sie an einem vor Zug geschützten Orte vornehmen muss, denn im andern Falle wirbeln die halbverbrannten Filtertheilchen oft alle plötzlich in die Höhe.

Ist dieses Einäschern beendigt, so bringt man alle etwa auf den Bogen Glanzpapier gefallenen Theilchen des Niederschlages in den

Tiegel, deckt den Deckel vorsichtig darauf, so dass von der Filterasche Nichts verloren geht, setzt alsdann den Tiegel einer allmälig sich steigernden Hitze aus, bis er glüht, erhält ihn eine Zeit lang bei dieser Temperatur, lässt ihn dann (bei hygroskopischen Substanzen neben Schwefelsäure unter einer Glocke) erkalten und wägt ihn. Hat man das Gewicht des Tiegels nicht unmittelbar vorher bestimmt, so muss man ihn jetzt leer wägen. Geht der Niederschlag leicht heraus, und lassen sich die letzten Spuren mittelst eines Federchens herauswischen, so wägt man den Tiegel nach der Entleerung geradezu, war man hingegen genöthigt, zu Lösungsmitteln seine Zuflucht zu nehmen, so wird der Tiegel nach dem Auswaschen mit destillirtem Wasser nochmals zum Glühen erhitzt und nach dem Erkalten gewogen.

Fig. 28.



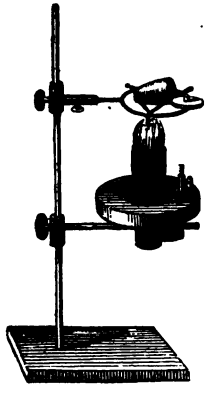
Zum Anfassen des heifsen Tiegels (um ihn z. B. unter die Glocke neben Schwefelsäure zu bringen) bediene ich mich einer kleinen Zange von Eisen oder Messing, Fig. 28.

§. 32.

Zweite Methode:

Man bringt den Niederschlag, wie bei der ersten Verfahrungsweise, über einem Bogen Glanzpapier möglichst vollständig in den Tiegel, faltet alsdann das Filter locker zusammen, legt es auf den Niederschlag in den Tiegel, bedeckt denselben, erhitzt ihn gelinde, bis das Papier verkohlt ist, nimmt alsdann den Deckel weg, erhitzt bis zum Glühen und lässt die Filterkohle verbrennen. Damit dieses leichter geschehe, legt man zuletzt den Tiegel schief und befördert durch Daranlegen seines Deckels den Luftzutritt. Fig 29. giebt davon eine deutliche Vorstellung.

Fig. 29.



In Bezug auf alles Weitere gilt das bei der ersten Methode Angeführte.

Wir könnten noch einer dritten Methode erwähnen, welche vorzüglich dann

Anwendung findet, wenn man nach dem Glühen den Niederschlag weiter zerlegen will, und welche darin besteht, dass man denselben auf einem bei 100° getrockneten und gewogenen Filter sammelt und bei 100° getrocknet wägt, alsdann einen beliebigen Theil davon in einen gewogenen Tiegel schüttet, erst seine Quantität, dann seine Gewichtsabnahme beim Glühen bestimmt und dieselbe auf den ganzen Niederschlag berechnet; ich glaube aber, dass diese, viele Wägungen in Anspruch nehmende, Methode in den meisten Fällen dadurch umgangen werden kann, dass man bei der erst angeführten den Tiegeldeckel mit der Filterasche verkehrt auf den Tiegel deckt. Man erreicht nämlich hierdurch denselben Zweck, d. h. man wägt den Niederschlag und hat ihn alsdann, wenigsten dem gröfsten Theile nach, frei von Filterasche zur weiteren Disposition.

Fassen wir jetzt wieder die oben §. 30. aufgestellten Bedingungen in's Auge.

In Bezug auf die erste hat man sich namentlich zu hüten, feuchte Niederschläge zu glühen, vornehmlich solche, welche im trocknen Zustande leicht und locker sind, wie z. B. Kieselsäure, indem der stürmisch entweichende Wasserdampf kleine Theilchen des Niederschlages mitreifsen würde. Auch bei denen ist es ganz besonders zu vermeiden, welche, wie z. B. Thonerde oder Eisenoxyd, harte Stückchen bilden; sie werden, wenn sie innen noch feucht sind, beim Glühen mit Heftigkeit umhergeworfen.

Was den zweiten Punkt betrifft, so ist zu merken, dass manche Niederschläge nicht zu stark geglüht werden dürfen, indem sie sonst wesentliche Bestandtheile verlieren, so z. B. der kohlensaure Kalk Kohlensäure, — ferner, dass bei anderen, bei denen durch das Glühen gewisse Bestandtheile verjagt werden sollen, oder welche man dadurch auf eine bestimmte Oxydationsstufe bringen will, die Hitze stark und anhaltend sein muss, so bei basisch phosphorsaurem Magnesiaammoniak, bei chromsaurem Quecksilberoxydul, bei den Oxyden des Mangans etc.; endlich, dass man bei Niederschlägen, welche beim Glühen mit Kohle eine Reduction erleiden, immer die erste Methode des Glühens zu wählen hat, so z. B. bei den Verbindungen des Bleies, Kupfers, Zinks, bei schwefelsaurem Baryt etc.

Hinsichtlich des dritten Punktes haben wir bereits erwähnt, in welcher Weise man das Verbrennen der Filter im Allgemeinen beschleunigt. Wir fügen hinzu, dass man sich, wenn sonst daraus kein Nachtheil erwächst, zuweilen auch der Salpetersäure

bedient, um die Verbrennung in ganz hartnäckigen Fällen zu unterstützen. Man befeuchtet die Kohle damit, trocknet langsam und erhitzt zuletzt zum Glühen. Auch das salpetersaure Ammoniak findet zuweilen Anwendung, indem man nach dem Auswaschen eine verdünnte Lösung desselben auf das Filter gießt. Letzteres trocknet auf solche Weise mit einem Gehalt an diesem Salze ein, der dann beim Erhitzen ein weit leichteres Einäschern des Papiers bedingt.

In Betracht des vierten Punktes erinnern wir daran, dass die Fälle, in denen man Platintiegel vermeiden muss, schon von der qualitativen Analyse her bekannt sind.

Zweiter Abschnitt.

Die Reagentien.

§. 33.

Hinsichtlich dessen, was von den Reagentien im Allgemeinen zu sagen ist, verweise ich auf das in meiner »Anleitung zur qualitativen Analyse« dem gleichnamigen Abschnitte Vorausgeschickte. Hier sollen nur die zur Gewichtsbestimmung oder Trennung der Körper hauptsächlich in Anwendung kommenden chemischen Substanzen mit Angabe ihrer Darstellung und Prüfung, sowie mit Hervorhebung der wichtigsten Zwecke, zu denen sie dienen, aufgeführt werden. — Da die meisten derselben auch bei der qualitativen Analyse in Anwendung kommen und demnach in Bezug auf die angeführten Punkte bereits abgehandelt sind, so genügt es bei sehr vielen derselben, nur die Namen zu nennen. — Wir behalten die bei der qualitativen Analyse aufgestellte Eintheilung der Reagentien zur Erleichterung der Uebersicht auch hier bei, wenn gleich die Mangelhaftigkeit dieser wie jeder andern Eintheilung der Reagentien leicht in die Augen fällt.

A. Reagentien auf nassem Wege.

I. Allgemeine Reagentien.

a. Solche, welche vorzugsweise als einfache Lösungsmittel gebraucht werden.

§. 34.

1. Destillirtes Wasser (s. qual. An.).

Man sehe darauf, dass es hinlänglich rein sei. — Aus Glasgefäfsen destillirtes Wasser ist zu manchen Zwecken, z. B. zur genauen Bestimmung der Löslichkeit schwer löslicher Substanzen, nicht anwendbar, indem es beim Abdampfen ein wenig Rückstand hinterlässt (vergl. Vers. Nr. 1). Zu manchen Anwendungen muss das Wasser durch Auskochen von Luft und Kohlensäure befreit werden.

2. Alkohol (s. qual. An.).

Man bedarf sowohl absoluten Alkohols, als auch wasserhaltigen Weingeistes von verschiedener Stärke.

3. Aether.

Man kann den gewöhnlichen officinellen Aether geradezu gebrauchen. — Er findet als Lösungsmittel höchst beschränkte Anwendung. Häufiger wird er dem Weingeist zugemischt, um dessen Auflösungsfähigkeit für gewisse Körper (z. B. Platinsalmiak) zu vermindern.

b. Solche, welche vorzugsweise als chemische Lösungsmittel gebraucht werden.

§. 35.

1. Chlorwasserstoffsäure (s. qual. An.).

Zu den meisten Zwecken genügt eine Säure von 1,12 spec. Gew. —, in manchen Fällen bedarf man einer stärkern.

2. Salpetersäure (s. qual. An.).

Zu den meisten Zwecken genügt eine Säure von 1,2 spec. Gew.

3. Salpetrige Salpetersäure (rothe rauchende Salpetersäure).

Bereitung. Man bringt in eine geräumige Retorte 2 Theile rei-

nen, trocknen Salpeter, gießt durch den Tubulus oder (sofern man eine nicht tubulirte Retorte genommen hat), mittelst eines langen, unten gebogenen Trichterrohrs durch den Hals derselben, vorsichtig und so, dass dieser nicht beschmutzt wird, 1 Th. Schwefelsäurehydrat darauf, verbindet die in ein Sandbad eingesetzte Retorte, nicht völlig luftdicht, mit einer Vorlage und destillirt bei gelindem Feuer und gut abgekühlter Vorlage bis zur Trockne.

Prüfung. Die rothe rauchende Salpetersäure muss möglichst concentrirt und völlig frei von Schwefelsäure sein.

Anwendung. Sie dient als kräftiges Oxydations- und Auflösungsmittel, namentlich zur Ueberführung des Schwefels und der Schwefelmetalle in Schwefelsäure und schwefelsaure Salze.

4. Königswasser (s. qual. An.).

5. Essigsäure (s. qual. An.).

6. Chlorammonium (s. qual. An.).

c. Solche, welche vorzugsweise zur Abscheidung von Körpergruppen dienen, oder überhaupt allgemeinere Anwendung finden.

§. 36.

1. Schwefelsäure.

a. Chemisch reine concentrirte.

Bereitung. Man bringe in eine, mit einem Teige von Lehm und Kuhhaaren beschlagene, Glasretorte 3 oder 4 Pfund englische Schwefelsäure, werfe einen zusammengewickelten Platindraht oder einige Platinschnitzel hinein, setze sie tief in einen mit einer Kuppel zu bedeckenden Windofen, senke ihren Hals bis in den Bauch einer Vorlage ohne zu lutiren und erhitze alsdann den Inhalt der Retorte zum Kochen, indem man sie allmälig mit bereits glühenden Kohlen umgiebt. Man regulirt im Verlauf der Operation das Feuer so, dass die Retorte hauptsächlich von oben und neben und weniger von unten erhitzt wird. Verfährt man genau nach der angegebenen Vorschrift, so geht die Destillation ruhig und gefahrlos von Statten. Die zuerst übergehende Säure ist salpetersäurehaltig. Man wechselt daher zur Gewinnung völlig reiner Säure nach einiger Zeit die Vorlage und destillirt alsdann, bis etwa $^3/_4$ der angewandten Säure übergegangen sind. — Zieht man es vor, die Retorte im Sandbade zu erhitzen, so setzt man

sie in der Art ein, dass auf dem Boden der Kapelle sich viel Sand befindet, zwischen den Wänden der Retorte und der Kapelle dagegen nur ein kleiner Zwischenraum vorhanden ist. Man überschüttet die Retorte alsdann mit Sand, giebt dem Halse eine möglichst geneigte Lage und destillirt wie oben. Man kann auf diese letztere Art 10 Pfund Schwefelsäure und mehr ohne Gefahr destilliren.

Prüfung. Die reine Schwefelsäure darf, in einem reinen Platingefäfse verdampft, keinen Rückstand lassen; wegen weiterer Prüf. s. qual. An.

b. Gewöhnliche englische Schwefelsäure.

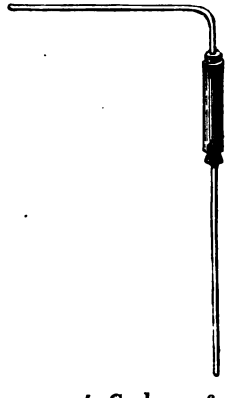
c. Verdünnte Schwefelsäure, aus 1 Theil concentrirter (je nach Umständen reiner oder gewöhnlicher) Säure und 5 Thln. Wasser zu bereiten.

Die mannichfachen Zwecke, zu denen die Schwefelsäure in der Analyse angewandt wird, sind bereits in der qual. Anal. angeführt.

Ob man sich der reinen Säure bedienen müsse, oder ob auch unreine genommen werden könne, lehrt die Betrachtung der Umstände in jedem einzelnen Falle leicht.

2. Schwefelwasserstoff.

Fig. 30.



a. Schwefelwasserstoffgas. Dasselbe wird in dem in der Anl. z. qual. An. abgebildeten Apparate nach der daselbst angeführten Methode bereitet; damit man die Röhre, aus der es in die zu fällende Flüssigkeit ausströmt, leicht reinigen kann, giebt man derselben sehr zweckmäfsig die in Fig. 30. dargestellte Anordnung.

b. Schwefelwasserstoffwasser (s. qual. An.).

3. Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium (s. qual. An.).

4. Schwefelkalium (s. qual. An.).

5. Kali (reine Kalilauge) (s. qual. An.).

6. Kohlensaures Kali (s. qual. An.).

7. Kohlensaures Natron (s. qual. An.).

Man löst 1 Th. des wasserfreien Salzes in etwa 10 Thln. Wasser. Es ist als Neutralisations- und Fällungsmittel in manchen Fällen dem kohlensauren Kali vorzuziehen.

8. Ammoniak (s. qual. An.).

9. Kohlensaures Ammoniak (s. qual. An.).

10. Chlorbaryum (s. qual. An.).

11. Salpetersaurer Baryt (s. qual. An.).

12. Cyankalium (s. qual. An.).

Es dient in der quantitativen Analyse in ausgedehnter Weise zur Scheidung der Metalle von einander. — Die erforderliche wässerige Lösung bereitet man sich erst vor dem jedesmaligen Gebrauche.

13. Salpetersaures Silberoxyd (s. qual. An.).

14. Chlor (s. qual. An.).

II. Besondere Reagentien auf nassem Wege.

a. Solche, welche vorzugsweise zur Bestimmung oder Abscheidung einzelner Basen dienen.

§. 37.

1. Phosphorsaures Natron (s. qual. An.).

2. Oxalsaures Natron (s. qual. An.).

3. Bernsteinsaures Ammoniak.

Bereitung. Man sättigt, durch Umkrystallisiren aus Salpetersäure gereinigte, Bernsteinsäure mit verdünntem Ammoniak möglichst genau, in der Art, dass die Reaction eher ein wenig alkalisch, als sauer ist.

Anwendung. Es dient zur Fällung des Eisenoxyds bei Scheidungen.

4. Barytwasser (a. qual. An.).

5. Kohlensaurer Kalk.

Bereitung. Man fällt eine erwärmte reine Chlorcalciumlösung mit kohlensaurem Ammoniak, dem man ein wenig Aetzammoniak zugemischt hat, lässt den erhaltenen Niederschlag absitzen, wäscht ihn sorgfältig aus und hebt denselben als breiartige Masse in einem verschlossenen Glase zum Gebrauche auf.

Anwendung. Er dient namentlich zur Scheidung des Eisenoxyds von anderen durch kohlensauren Kalk nicht fällbaren Metallen.

6. Kohlensaurer Baryt.

Bereitung aus Chlorbaryum, wie die des kohlensauren Kalks. Er dient zu denselben Zwecken wie dieser, ist aber in vielen Fällen demselben vorzuziehen.

7. Schwefelsaures Eisenoxydul (s. qual. An.).

8. Quecksilberoxyd (s. qual. An.).

Es dient in der quantitativen Analyse namentlich zur Zerlegung des Chlormagnesiums, behufs der Trennung der Magnesia von den Alkalien.

9. Quecksilberchlorid (s. qual. An.).

10. Zinnchlorür (s. qual. An.).

11. Goldchlorid (s. qual. An.).

12. Platinchlorid (s. qual. An.).

13. Kieselfluorwasserstoffsäure (s. qual. An.).

14. Weinsteinsäure (s. qual. An.).

15. Schweflige Säure (s. qual. An.).

16. Kupfer.

Darstellung. Das im Handel vorkommende Kupfer ist (mit Ausnahme des japanischen, welches man nicht immer haben kann) zu den meisten analytischen Zwecken nicht rein genug. Man stellt sich daher das reine Kupfer am besten selbst dar, und zwar nach Fuchs

am bequemsten, indem man Kupfervitriollösung durch blankes Eisen fällt, das niedergeschlagene Kupfer durch Auskochen mit Salzsäure von Eisen befreit, wäscht, trocknet und zusammenschmilzt. Den erhaltenen Regulus lässt man zu dünnem Blech auswalzen.

Prüfung. Reines Kupfer muss sich in Salpetersäure klar lösen, die Lösung darf nach Zusatz von überschüssigem Ammoniak auch nach längerem Stehen keinen Niederschlag (Eisen, Blei etc.), eben so wenig durch Salzsäure eine Trübung (Silber) geben. Schwefelwasserstoff muss daraus alles Fixe vollständig ausfällen.

Anwendung. Es dient in ziemlich häufigen Fällen zur indirecten Analyse, so zur Bestimmung des Kupfergehaltes einer Flüssigkeit, zur Bestimmung des Eisenoxyduls neben Eisenoxyd etc.

17. Zinn.

Darstellung. Man schmilzt Malacca-Zinn oder englisches Kornzinn und giefst es in Streifen aus. — Wäre solches nicht zu haben, so reducirt man reines Zinnoxyd (durch Oxydation des gewöhnlichen Zinns mit Salpetersäure und Auswaschen mit salzsäurehaltigem, dann reinem Wasser zu erhalten) mittelst Cyankaliums.

Das Zinn findet einzig und allein Anwendung bei der Trennung des Antimons von Zinn. Zu diesem Zwecke ist es anwendbar, wenn es sich in heifser Salzsäure klar löst.

b. Solche, welche vorzugsweise zur Bestimmung oder Abscheidung einzelner Säuren dienen.

§. 38.

1. Essigsaures Kali (s. qual. An.).

2. Chlorcalcium (s. qual An.).

3. Fluorcalcium.

Man gebraucht dasselbe in der quantitativen Analyse erstlich zur Austreibung und Bestimmung der Borsäure. Zu diesem Zwecke kann nur völlig reiner, kieselsäurefreier Flussspath (wie der von Derbyshire) angewandt werden. Aufserdem braucht man unreineren Flussspath zur Entwicklung von Fluorwasserstoffsäure behufs der Zerlegung von Silicaten.

Prüfung. Man überzeugt sich im Zweifelsfalle am sichersten

von der Reinheit des Flussspathes durch eine Analyse desselben, d. h. durch wiederholte Behandlung einer gewogenen Menge des höchst fein gepulverten Flussspathes mit reiner concentrirter Schwefelsäure in einem Platintiegel bei gelinder, allmälig zum Glühen gesteigerter Hitze, bis das Gewicht des Rückstandes constant bleibt. Erhält man die berechnete Menge Gyps, so ist der Flussspath rein.

4. Chlormagnesium (s. qual. An.).

5. Eisenchlorid (s. qual. An.).

6. Bleioxyd (s. qual. An.).

7. Neutrales essigsaures Bleioxyd (s. qual. An.).

8. Palladiumchlorür (PdCl).

Man löst Palladium, welches man jetzt käuflich beziehen, oder auch aus Platinerz (nach Methoden, deren Auseinandersetzung uns hier zu weit führen würde) darstellen kann, in Königswasser, verjagt den Ueberschuss der Säure durch Abdampfen, löst den Rückstand in 20 Thln. Wasser, filtrirt wenn nöthig und hebt die braune Lösung zum Gebrauche auf. Sie enthält neben viel Palladiumchlorür meist ein wenig Chlorid, was jedoch zur Fällung des Jods, zu der sie uns allein dient, ohne Bedeutung ist.

9. Arsenchlorür.

Bereitung. Man löst glas- oder porzellanartige arsenige Säure in heifser reiner Salzsäure und hebt die Lösung zum Gebrauche auf.

Anwendung. Das Arsenchlorür findet Anwendung zur Bestimmung des Schwefelwasserstoffs.

B. Reagentien auf trocknem Wege.

§. 39.

1. Kohlensaures Natron (s. qual. An.).

2. Barythydrat (s. qual. An.).

3. Saures schwefelsaures Kali.

Bereitung. Man rührt 87 Theile neutrales schwefelsaures Kali (Bereit. s. qual. An.) in einem Platintiegel mit 49 Thln. reinem Schwefelsäurehydrat zusammen, erhitzt zum gelinden Glühen, bis die Masse gleichförmig und wasserhell fliefst, giefst sie sodann in eine in kaltem Wasser stehende Platinschale, einen Porzellanscherben oder dergl. aus, zerschlägt sie und bewahrt sie zum Gebrauche auf.

Anwendung. Dient zum Aufschliefsen einiger in der Natur vorkommender Thonerde- und Chromoxydverbindungen.

4. Salpetersaures Kali (s. qual. An.).

5. Kohlensaures Ammoniak (festes).

Bereit. s. qual. An. — Es dient zur Ueberführung der sauren schwefelsauren Alkalien in neutrale.

6. Borax (geschmolzener).

Man erwärme krystallisirten Borax (Bereit. s. qual. An.) in einer Platin- oder Porzellanschale, bis er sich nicht mehr weiter aufbläht, zerreibe die lockere Masse und erhitze das Pulver in einem Platintiegel, bis es zu einer klaren Masse geschmolzen ist. Man giefse die zähflüssige auf einen Porzellanscherben aus, nehme den Rest mit einem Platinspatel aus dem Tiegel und bewahre das erhaltene Boraxglas in einem gut verschlossenen Glase auf.

Anwendung. Es dient zur Austreibung der Kohlensäure und anderer flüchtiger Säuren in der Glühhitze.

7. Wasserstoffgas.

Bereitung. Man entwickelt dasselbe aus granulirtem Zink und verdünnter Schwefelsäure. — Völlig rein wird es erhalten, wenn man es zuerst durch eine lange Glasröhre, welche mit Sublimatlösung getränkte Baumwolle enthält, dann durch Kalilauge, endlich durch Schwefelsäurehydrat streichen lässt. Eine solche Reinigung ist jedoch in den meisten Fällen nicht erforderlich, sondern es genügt, das Gas, indem man es durch Schwefelsäure oder durch ein Chlorcalciumrohr leitet, zu trocknen.

Prüfung. Reines Wasserstoffgas ist geruchlos. Es muss mit farbloser, nicht leuchtender Flamme brennen; die Flamme darf, durch eine hineingehaltene Porzellanschale abgekühlt, auf diese Nichts, als reines (nicht sauer reagirendes) Wasser absetzen.

Anwendung. Das Wasserstoffgas findet ziemlich häufige Anwendung zur Ueberführung von Oxyden, Chloriden, Sulphiden etc. in Metalle.

8. Chlor.

Darstellung s. qual. An. — Man reinigt und trocknet das Chlorgas, indem man es durch eine, concentrirte Schwefelsäure enthaltende, Waschflasche (wohl auch noch durch ein Chlorcalciumrohr) streichen lässt.

Anwendung. Es dient hauptsächlich zur Erzeugung von Chloriden und somit zur Trennung der flüchtigen von den nichtflüchtigen; ferner zur Austreibung und indirecten Bestimmung des Broms und Jods.

C. Reagentien zur organischen Elementaranalyse.

§. 40.

1. Kupferoxyd.

Bereitung. Man rührt in einer Porzellanschale reinen Kupferhammerschlag mit reiner Salpetersäure zu einem dicken Brei an, erwärmt, nach vorübergegangenem Aufbrausen, auf dem Sandbade gelinde und lässt auf demselben völlig eintrocknen. Man nimmt alsdann das erhaltene grüne basische Salz heraus und erhitzt es in einem hessischen Tiegel bei mäfsiger Rothglühhitze, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr entweichen, wovon man sich schon durch den Geruch, genauer aber auf die Art überzeugt, dass man eine herausgenommene Probe in einem mit dem Finger verschlossenen Probecylinder zum Glühen erhitzt und dann der Länge nach hindurchsieht. — Die gleichmäfsigere Zersetzung des im Tiegel befindlichen Salzes wird befördert, wenn man dasselbe von Zeit zu Zeit mit einem heifsen Glasstabe umrührt. — Nach dem Erkalten zerreibt man das Oxyd zu einem ziemlich feinen Pulver und bewahrt dies in einem wohl verschlossenen Glase zum Gebrauche auf. Es ist sehr zu empfehlen, einen kleinen Theil des Oxyds im Tiegel zu lassen und denselben von Neuem einer möglichst heftigen Hitze auszusetzen. Man bewahrt diesen

Theil besonders auf. Er wird nicht fein zerrieben, sondern nur zu kleinen Stückchen zerklopft.

Prüfung. Das Kupferoxyd muss ein dichtes, schweres, tief schwarzes Pulver darstellen, beim Glühen keine Untersalpetersäure oder (durch eingemengte Kohlentheilchen oder Staub bedingt) Kohlensäure liefern und an Wasser Nichts abgeben. — Das heftig geglühte Oxyd sei hart und grauschwarz.

Anwendung. Das Kupferoxyd dient zur Oxydation des Kohlenstoffs und Wasserstoffs der organischen Substanzen. Es wird dabei, indem es je nach den Umständen seinen Sauerstoff theilweise oder ganz verliert, zu Oxydul oder Metall reducirt. Das heftig geglühte ist bei Analysen von flüchtigen Flüssigkeiten von grofsem Nutzen.

NB. Das gebrauchte Kupferoxyd wird wieder brauchbar gemacht, indem man es von Neuem mit Salpetersäure oxydirt etc. Enthält es alkalische Salze, so digerirt man es zuvor mit ganz verdünnter kalter Salpetersäure und wäscht es alsdann mit Wasser aus.

2. Chromsaures Bleioxyd.

Bereitung. Man fällt eine, mit Essigsäure ein wenig sauer gemachte, klar filtrirte Lösung von Bleizucker mit saurem chromsauren Kali, so dass dieses gelinde vorwaltet, wäscht den Niederschlag durch Decantation, zuletzt auf einem leinenen Seihetuche vollständig aus, trocknet ihn, füllt ihn in einen hessischen Tiegel und, erhitzt diesen zum lebhaften Glühen, bis die Masse geschmolzen ist. Man giefst dieselbe auf eine Stein- oder Eisenplatte aus, zerstöfst und zerreibt sie zu einem feinen Pulver und hebt dasselbe zum Gebrauche auf.

Prüfung. Das chromsaure Bleioxyd stellt ein schmutzig gelbbraunes, schweres Pulver dar. Es darf beim Glühen keine Kohlensäure entwickeln (sonst enthält es organische Materien, Staub etc. beigemischt), an Wasser darf es Nichts abgeben.

Anwendung. Das chromsaure Bleioxyd dient, ebenso wie das Kupferoxyd, zur Verbrennung organischer Substanzen. Es geht dabei in Chromoxyd und basisch chromsaures Bleioxyd über. Dieselbe Zersetzung erleidet es unter Entwicklung von Sauerstoffgas, wenn es für sich über seinen Schmelzpunkt hinaus erhitzt wird. Dieser Umstand bedingt, dass das chromsaure Bleioxyd bei schwer verbrennlichen Substanzen als Oxydationsmittel dem Kupferoxyde vorzuziehen ist.

NB. Einmal gebrauchtes chromsaures Bleioxyd lässt sich ohne Anstand zum zweiten Male anwenden. Man schmilzt es zu diesem Behufe (wenn nöthig, nach vorhergegangenem Auswaschen) von Neuem und verfährt wie oben.

3. Chlorsaures Kali.

Das käufliche ist hinlänglich rein. Man erhitzt es in einem Porzellanschälchen bis eben zum vollständigen Schmelzen, gießt die geschmolzene Masse auf einen Porzellanscherben aus, zerschlägt sie in kleine Stückchen und bewahrt diese in einem wohlverschlossenen Glase zum Gebrauche auf.

Anwendung. Das chlorsaure Kali dient, da es in der Hitze seinen gesammten Sauerstoff abgiebt, zur vollständigen Oxydation schwer verbrennlicher organischer Körper. Wie es zu diesem Behufe angewandt wird, siehe unten.

4. Natron-Kalk.

Bereitung. Man stellt sich zuerst auf die bei Kalilauge anzuführende Art aus käuflichem krystallisirten kohlensauren Natron Natronlauge dar, ermittelt ihr spec. Gew., löscht mit einer gewogenen Quantität besten kaustischen Kalk und zwar eine solche Menge, dass auf 1 Theil in der verbrauchten Lauge enthaltenen Natronhydrats 2 Theile wasserfreier Aetzkalk kommen, erhitzt alsdann das Gemenge in einem hessischen Tiegel, erhält es einige Zeit im schwachen Glühen, zerreibt die noch warme Masse zu ziemlich feinem Pulver und hebt dies in einem wohlverschlossenen Glase auf.

Prüfung. Der Natron-Kalk darf, mit überschüssiger Salzsäure übergossen, nicht zu sehr brausen, und namentlich, mit reinem Zucker gemischt und zum Glühen erhitzt, kein Ammoniak entwickeln.

Anwendung. Er dient zur Analyse der stickstoffhaltigen organischen Körper. Die Theorie der Einwirkung auf dieselben wird unten erklärt werden.

5. Doppelt-kohlensaures Natron.

Bei einer Methode der organischen Elementaranalyse stickstoffhaltiger Körper dient das doppelt kohlensaure Natron zur Entwicklung der Kohlensäure, mittelst welcher die atmosphärische Luft aus der Verbrennungsröhre ausgetrieben wird. Das käufliche ist hierzu vollkommen gut. Man sorge, dass es hinlänglich trocken sei.

6. Kupferdrehspäne.

Man lässt sich dieselben vom Mechanikus aus gutem Kupfer darstellen. Sind sie blank, rein und frei von Holztheilchen, so lassen sie sich geradezu anwenden. Sind sie bereits gebraucht, angelaufen oder unrein, so glüht man sie in einem Tiegel an der Luft bis zum Schwarzwerden, füllt sie in eine Glas- oder Porzellanröhre, leitet einen ununterbrochenen Strom von trocknem Wasserstoffgas darüber und erhitzt, wenn alle atmosphärische Luft aus dem Entwicklungsapparat und der Röhre vertrieben ist, diese ihrer ganzen Länge nach zum Glühen. Erhitzt man früher, so explodirt der Apparat, je nach Umständen, ganz oder theilweise.

Anwendung. Die Kupferspäne dienen bei der Analyse stickstoffhaltiger Körper zur Reduction etwa gebildeten Stickoxydgases.

7. Kali.

a. Kalilauge.

Bereitung. Man macht eine hinlänglich verdünnte, kalt bereitete Lösung von guter Potasche nach gewöhnlicher Weise kaustisch, dampft die decantirte Lauge bis zu einem specifischen Gewichte von 1,27 bei raschem Feuer in einem eisernen Kessel ab, giefst sie noch warm in eine Flasche, lässt sie bei gutem Verschlusse derselben völlig absitzen, zieht die klare Lösung von dem Bodensatze ab und hebt sie zum Gebrauche auf.

b. Kalihydrat.

Bereitung. Man dampft die sub a. genannte Lauge in einem silbernen Kesselchen bei starkem Feuer ein, bis das zurückbleibende, ölig fliefsende Hydrat als Ganzes in weifsen Nebeln zu verdampfen anfängt, giefst die geschmolzene Masse auf eine reine Eisenplatte aus, zerschlägt sie in Stückchen und hebt diese in wohlverschlossenem Glase zum Gebrauche auf.

Anwendung. Die Kalilauge dient zur Absorption und somit zur Gewichtsbestimmung der Kohlensäure. In manchen Fällen wird aufser dem mit Kalilauge gefüllten Apparate noch ein mit Kalihydrat angefülltes Rohr zu Hülfe genommen.

8. Chlorcalcium.

a. Rohes geschmolzenes.

Anwendung. Man digerirt den bei der Darstellung des Ammoniaks erhaltenen, aus Chlorcalcium und Kalk bestehenden Rückstand mit warmem Wasser, filtrirt, verdampft die Lösung in einem

eisernen Kessel zur Trockne, schmilzt den Rückstand in einem hessischen Tiegel, gießt die geschmolzene Masse aus, zerschlägt dieselbe und bewahrt sie in gut schließenden Gläsern.

b. Gereinigtes abgedampftes.

Bereitung. Man löst das in a. beschriebene rohe Chlorcalcium in Wasser, filtrirt die Lösung, sättigt sie, soferne sie alkalisch reagirt, mit ein paar Tropfen Salzsäure, verdampft sie in einer Porzellanschale zur Trockne und setzt den Rückstand einige Stunden lang im Sandbade einer ziemlich starken Hitze (von etwa 200°) aus. Die weiße poröse Masse, welche man auf diese Art erhält, ist Ca Cl + 2 aq. —

Anwendung. Das rohe geschmolzene Chlorcalcium dient zum Trocknen feuchter Gase, das gereinigte wendet man bei der Elementaranalyse zur Absorption und Bestimmung des aus dem Wasserstoff entstandenen Wassers an. Seine Lösung darf nicht alkalisch reagiren.

Dritter Abschnitt.

Die Formen und Verbindungen der Körper,

in welchen sie von anderen abgeschieden, oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

§. 41.

So wie qualitative Analysen nicht unternommen werden können, ehe man das Verhalten der Körper zu den Reagentien kennt, so können quantitative Analysen nicht mit Erfolg ausgeführt werden, wenn man nicht mit den Verbindungen genau bekannt ist, in welche man die einzelnen Bestandtheile bringen will, um sie von anderen zu trennen und ihrem Gewichte nach zu bestimmen. Eine solche genaue Bekanntschaft erfordert aber, dass man erstens die Eigenschaften und zweitens die Zusammensetzung der Verbindungen kennt. Unter den Eigenschaften sind besonders in's Auge zu fassen: das Verhalten zu Lösungsmitteln, das Verhalten an der Luft und das Verhalten beim Glühen. — Im Allgemeinen kann

angenommen werden, dass eine Verbindung sich um so besser zur Gewichtsbestimmung eignet, je unlöslicher sie ist und je weniger sie sich an der Luft oder in höherer Temperatur verändert. —

Die Zusammensetzung eines Körpers wird entweder in Procenten oder in stöchiometrischen Formeln ausgedrückt; die letzteren machen es möglich, die Zusammensetzung der häufiger vorkommenden Verbindungen auf eine leichte Weise im Gedächtnisse zu behalten.—Eine Verbindung eignet sich in Betracht ihrer Zusammensetzung um so besser zur Gewichtsbestimmung eines Körpers, je geringer die relative Menge des zu bestimmenden Körpers in der Verbindung ist, weil alsdann jeder Operationsfehler, jeder Verlust, jede Ungenauigkeit beim Wägen sich auf eine gröfsere Masse vertheilt, und so der auf den zu bestimmenden Bestandtheil fallende Fehler um so geringer wird. Es eignet sich also, abgesehen von allen sonstigen Verhältnissen, Platinsalmiak besser zur Bestimmung des Stickstoffs, als Salmiak, weil in 100 Theilen des ersteren nur 6,28, in 100 Theilen Salmiak aber 26,2 Theile Stickstoff enthalten sind.

Denken wir uns eine stickstoffhaltige Substanz. Wir analysiren sie und bekommen bei absolut genauer Arbeit aus 0,300 Grm. 1,000 Grm. Platinsalmiak. — 100 Platinsalmiak enthalten 6,28 Theile Stickstoff, 1,000 demnach 0,0628 Theile. Diese sind geliefert von 0,300 Substanz, also enthalten 100 Theile derselben 20,93 Stickstoff.

Wir analysiren jetzt die Verbindung noch einmal und führen den Stickstoff in die Form von Salmiak über. Bei absolut genauer Arbeit erhalten wir von 0,300 Substanz 0,2396 Salmiak, entsprechend 0,0628 Stickstoff oder 20,93 Procent. — Nehmen wir jetzt an, wir hätten bei jeder der beiden Operationen einen Verlust von 10 Milligrammen gehabt, so werden wir im ersten Falle nicht 1,000 sondern 0,990 Platinsalmiak bekommen = 0,062172 Stickstoff. Hieraus berechnet sich der Procentgehalt der Substanz zu 20,72. Der Verlust beträgt sonach 20,94 weniger 20,72 = 0,21. Anstatt der oben angeführten 0,2396 Salmiak werden wir nach unserer Annahme nunmehr nur 0,2296 bekommen, entsprechend 0,0601 Stickstoff. Hieraus ergiebt sich als Procentgehalt der Substanz 20,05 und sonach als Verlust 0,88.

Der gleiche Fehler verursacht also in Bezug auf den Stickstoffgehalt im einen Falle einen Verlust von $^{21}/_{100}$, im andern aber von $^{88}/_{100}$ Procent.

Nachdem wir so allgemeinhin die Erfordernisse besprochen haben, welche eine Verbindung haben muss, wenn sie sich zur Gewichtsbestimmung eignen soll, gehen wir zu den betreffenden Verbindungen der einzelnen Körper über, führen aber, wie natürlich, nicht alle und jede an, die möglicher Weise zur Gewichtsbestimmung dienen könnten, sondern nur diejenigen, welche dazu die geeignetsten sind, und die sonach in der Praxis allein in Anwendung kommen. — Der Natur der Sache nach werden die Verbindungen bei der Beschreibung der äufseren Form besonders in dem Zustande in's Auge gefasst, in welchem man sie bei der Analyse erhält. Bei Aufzählung der Eigenschaften wird auf die zu unserem besonderen Zwecke wissenswürdigen und wichtigen ausschliefsliche Rücksicht genommen.

A. Die Formen und Verbindungen der Basen, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden.

Basen der ersten Gruppe.

§. 42.

1. Kali.

Die Verbindungen, in welchen das Kali am zweckmäfsigsten gewogen wird, sind:

Schwefelsaures Kali, salpetersaures Kali, Chlorkalium, Kaliumplatinchlorid.

a. Das *schwefelsaure Kali,* welches bei ungestörter Krystallisation meistens kleine, harte, geschoben vierseitige Prismen, oder auch doppelt sechsseitige Pyramiden bildet, erhält man bei der Analyse als weifse Salzmasse. — Es löst sich ziemlich leicht in Wasser, von reinem Alkohol wird es so gut wie nicht, von Schwefelsäure enthaltendem leichter aufgenommen (Vers. Nr. 2). Pflanzenfarben verändert es nicht, an der Luft ist es unveränderlich. Beim Erhitzen verknistern die Krystalle unter Ausgebung von ein wenig (mechanisch eingeschlossen gewesenem) Wasser. Waren sie lange getrocknet worden, so ist die Decrepitation weniger heftig. In starker Glühhitze schmilzt das Salz ohne zu verdampfen und ohne Zerlegung.

Zusammensetzung:

KO	= 588,94 . . .	54,08
SO_3	= 500,00 . . .	45,92
	1088,94 . . .	100,00

Das saure schwefelsaure Kali ($KO, SO_3 + HO, SO_3$), welches man stets erhält, wenn neutrales mit freier Schwefelsäure zur Trockne verdampft wird, ist schon in gelinder Hitze schmelzbar; es verliert beim Glühen die Hälfte seiner Schwefelsäure nebst dem basischen Wasser, jedoch schwierig, und erst bei andauerndem und sehr heftigem Glühen vollständig. Wird es aber in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak erhitzt (welche man auf die Weise leicht herstellt, dass man in den schwach glühenden Tiegel, in welchem sich das doppeltschwefelsaure Kali befindet, ein Stückchen reines kohlensaures Ammoniak wirft und den Deckel auflegt), so geht das saure Salz leicht und schnell in das neutrale über. Ist das zuvor leicht schmelzbare Salz bei schwacher Rothglühhitze völlig starr und fest geworden, so ist die Umwandlung beendigt.

b. Das *salpetersaure Kali* krystallisirt gewöhnlich in langen, gestreiften Prismen. Bei der Analyse erhält man es als weifse Salzmasse. Es löst sich leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist es so gut wie nicht, in Weingeist schwer löslich. — Es verändert Pflanzenfarben nicht, an der Luft ist es unveränderlich. — Beim Erhitzen schmilzt es noch weit unter der Rothglühhitze ohne Veränderung und Gewichtsverlust. Bei stärkerem Erhitzen geht es unter Ausgeben von Sauerstoff in salpetrigsaures Kali und bei sehr heftigem Glühen unter Entwicklung von Sauerstoff- und Stickgas in kaustisches Kali und Kaliumhyperoxyd über.

Zusammensetzung:

KO	588,94 . . .	46,59
NO_5	675,25 . . .	53,41
	1264,19 . . .	100,00

c. Das *Chlorkalium* krystallisirt in, oft säulenförmig verlängerten, Würfeln, selten in Octaëdern; bei der Analyse erhält man es entweder in der ersten Form oder als gestaltlose Masse. Es löst sich leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist es kaum, in Weingeist ziemlich schwer löslich. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. An der Luft ist es unveränderlich. Beim Erhitzen verknistert es (wenn es nicht lange getrocknet worden) unter Ausgebung von etwas (mechanisch eingeschlossen gewesenem) Wasser. In dunkler Rothglühhitze schmilzt es ohne Verän-

derung und Gewichtsverlust, bei höherer Temperatur verflüchtigt es sich in weifsen Dämpfen und zwar um so schwieriger, je vollständiger die Luft abgehalten ist (Vers. sub Nr. 3).

Zusammensetzung:

K	=	488,95 . . .	52,45
Cl	=	443,20 . . .	47,55
		932,15 . . .	100,00

d. Das *Kaliumplatinchlorid* stellt entweder kleine röthlich gelbe Octaëder oder ein citronengelbes Pulver dar. Es löst sich schwer in kaltem, leichter in heifsem Wasser. In absolutem Alkohol ist es kaum, in wässerigem Weingeist schwer löslich. 1 Th. bedarf 12083 Th. absoluten Alkohols, 3775 Th. Spiritus von 76 Proc. — 1053 Th. von 55 Proc. (Vers. Nr. 4. a). Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt die Löslichkeit merklich (Vers. Nr. 4. b). In kaustischem Kali löst es sich vollständig zu einer gelben Flüssigkeit. An der Luft und bei 100° ist es unveränderlich. Bei heftigem Glühen entweicht alles an Platin gebunden gewesene Chlor, metallisches Platin und Chlorkalium bleiben zurück; aber selbst nach langem Schmelzen bleibt etwas Kaliumplatinchlorid unzersetzt. — Beim Glühen in einem Strome von Wasserstoffgas erfolgt die Zersetzung vollständig.

Zusammensetzung:

K	=	488,94 . .	16,02	K Cl	=	932,14 . .	30,54
Pt	=	1233,50 . .	40,42	$PtCl_2$	=	2119,90 . .	69,46
3Cl	=	1329,60 . .	43,56			3052,04 . .	100,00
		3052,04 . .	100,00				

§. 43.

2. Natron.

Das Natron wird in der Regel gewogen als:

Schwefelsaures Natron, salpetersaures Natron, Chlornatrium oder kohlensaures Natron.

a. Das wasserfreie neutrale *schwefelsaure Natron* stellt ein weifses Pulver oder eine weifse, leicht zerreibliche Masse dar. Es löst sich leicht in Wasser, wenig in absolutem Alkohol, etwas mehr bei Gegenwart von freier Schwefelsäure, leichter in wässerigem Weingeist (Vers. Nr. 5). Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent. An feuchter Luft zieht es langsam Wasser an (Vers. Nr. 6). Bei gelinder Hitze verändert es sich nicht, bei starker Rothglühhitze schmilzt es ohne Zersetzung oder Gewichtsverlust.

Zusammensetzung:

Na O	387,17 . . .	43,64
SO_3	500,00 . . .	56,36
	887,17 . . .	100,00

Das saure schwefelsaure Natron ($NaO, SO_3 + HO, SO_3$), welches man stets erhält, wenn neutrales mit überschüssiger Schwefelsäure eingedampft wird, schmilzt schon bei gelinder Hitze. Es kann nach der beim sauren schwefelsauren Kali angeführten Methode leicht in neutrales Salz verwandelt werden.

b. Das *salpetersaure Natron* krystallisirt in stumpfen Rhomboëdern. Bei der Analyse erhält man es meistens als formlose Salzmasse. — Es löst sich leicht in Wasser, von absolutem Alkohol wird es so gut wie nicht, von Weingeist kaum aufgenommen. Gegen Pflanzenfarben verhält es sich indifferent. An der Luft ist es unter gewöhnlichen Umständen unveränderlich, an sehr feuchter zieht es Wasser an. Es schmilzt, weit unter der Rothglühhitze, ohne Zerlegung, bei höherer Temperatur wird es wie das salpetersaure Kali (§. 42. b) zerlegt (vergl. Vers. Nr. 7).

Zusammensetzung:

NaO =	387,17 . . .	36,44
NO_5 =	675,25 . . .	63,56
	1062,42 . . .	100,00

c. Das *Chlornatrium* krystallisirt in Würfeln, Octaëdern und in hohlen quadratischen Pyramiden. Bei Analysen bekommt man es häufig als formlose Masse. Es löst sich leicht in Wasser; von absolutem Alkohol wird es kaum, von Weingeist schwer gelöst. Gegen Pflanzenfarben ist es indifferent. An der etwas feuchten Luft zieht es langsam Wasser an (Vers. Nr. 8). Beim Erhitzen decrepitirt es, wenn es nicht lange getrocknet worden, unter Ausgebung von etwas, mechanisch eingeschlossen gewesenem, Wasser. In der Rothglühhitze schmilzt es ohne Zerlegung, in der Weifsglühhitze (in offenen Gefäfsen schon in heller Rothglühhitze) verflüchtigt es sich in weifsen Dämpfen (vergl. Vers. sub Nr. 9).

Zusammensetzung:

Na =	287,17 . . .	39,32
Cl =	443,20 . . .	60,68
	730,37 . . .	100,00

d. Das wasserfreie *kohlensaure Natron* stellt ein weifses Pulver oder eine weifse, leicht zerreibliche Masse dar. Es löst sich

leicht in Wasser. Von Alkohol wird es nicht aufgenommen. Es reagirt stark alkalisch. An der Luft zieht es sehr langsam Wasser an. Bei starker Rothglühhitze schmilzt es ohne Zerlegung und ohne sich zu verflüchtigen.

Zusammensetzung:

NaO	= 387,17 . . .	58,47
CO_2	= 275,00 . . .	41,53
	662,17 . . .	100,00

§. 44.

3. Ammoniak.

Die Verbindungen, in welchen das Ammoniak am zweckmäfsigsten gewogen wird, sind:

Chlorammonium und Ammoniumplatinchlorid. — Unter gewissen Umständen wird es auch aus dem Volum des daraus abgeschiedenen Stickgases bestimmt.

a. Das *Chlorammonium* krystallisirt in Würfeln, Octaëdern oder, und zwar am häufigsten, in federartigen Krystallen. Bei der Analyse erhält man es stets als weifse Salzmasse. Es löst sich leicht in Wasser, in Weingeist ist es schwer löslich. Es verändert Pflanzenfarben nicht und ist luftbeständig. Dampft man eine Salmiaklösung im Wasserbade ab, so verliert sie ein wenig Ammoniak und wird schwach sauer. Der Gewichtsverlust, welcher dadurch entsteht, ist sehr unbedeutend (vergl. Vers. Nr. 10). Bei 100° verliert der Salmiak nichts oder wenigstens fast nichts an seinem Gewichte (vergl. dieselbe Nr.). Bei höherer Temperatur verdampft er leicht und ohne Zerlegung.

Zusammensetzung:

NH_4	= 225,25 . . .	33,69	NH_3	= 212,75 . . .	31,83
Cl	= 443,20 . . .	66,31	ClH	= 455,70 . . .	68,17
	668,45 . . .	100,00		668,45 . . .	100,00

b. Das *Ammoniumplatinchlorid* stellt entweder ein schweres citronengelbes Pulver dar, oder es bildet hochgelb gefärbte, kleine, karte, octaëdrische Krystalle. Es ist in kaltem Wasser schwer, leichter in heifsem löslich. Von absolutem Alkohol erfordert es 26535 Thle., von 76 procentigem Weingeist 1406 Thle., von 55 procentigem 665 Thle. zur Lösung. Gegenwart von freier Säure befördert seine Löslichkeit merklich (Vers. Nr. 11). An der Luft und bei 100° ist es unveränderlich. Beim Glühen entweicht Chlor und Chlorammonium, das Platin bleibt metallisch in Form einer porösen Masse (Platinschwamm) zurück.

Zusammensetzung:

NH_4 =	225,25	8,08	NH_4Cl =	668,45	23,97
Pt =	1233,50	44,24	$PtCl_2$ =	2119,90	76,03
3 Cl =	1329,60	47,68		2788,35	100,00
	2788,35	100,00			

NH_3 =	212,75	7.63	N =	175,25	6,28
Cl H =	455,70	16,34	H_4 =	50,00	1,79
$PtCl_2$ =	2119,90	76,03	Cl_3 =	1329,60	47,69
	2788,35	100,00	Pt =	1233,50	44 24
				2788,35	100,00

c. Das *Stickgas* ist ein farbloses, geruch- und geschmackloses, mit Luft ohne Färbung mischbares, gegen Pflanzenfarben indifferentes Gas von 0,9706 spec. Gew. (Luft = 1). — Ein Liter (1 Cubikdecimeter) Gas wiegt bei 0° und 0,76 Meter Luftdruck 1,2609 Grm. In Wasser ist es schwer löslich. 1 Vol. Gas erfordert bei 18° 24 Volumina.

Basen der zweiten Gruppe.

§. 45.

1. Baryt.

Die Formen, welche wir, als zur Bestimmung des Baryts dienlich, kennen lernen müssen, sind:

Schwefelsaurer Baryt, kohlensaurer Baryt und Kieselfluorbaryum.

a. Der *schwefelsaure Baryt* stellt, künstlich erzeugt, ein feines, weifses Pulver dar. In heifsem und kaltem Wasser ist er fast absolut unlöslich, Gegenwart von freier Säure vermehrt seine Löslichkeit kaum um ein Minimum. An der Luft, bei 100° und in der Glühhitze ist er völlig unveränderlich. Beim Glühen mit Kohle geht er in Schwefelbaryum über. Diese Reduction erfolgt jedoch nur bei Abschluss der Luft, nicht aber, wenn derselben freier Zutritt gestattet ist.

Zusammensetzung:

BaO =	954,85	65,64
SO_3 =	500,00	34,36
	1454,85	100,00

b. Der *kohlensaure Baryt* stellt, künstlich erhalten, ein weifses Pulver dar. Er löst sich in 14137 Theilen kaltem und 15421

Theilen kochenden Wassers (Vers. Nr. 12), ungleich leichter in Lösungen von Chlorammonium oder salpetersaurem Ammoniak. Aus den durch diese Salze vermittelten Lösungen wird er jedoch wieder niedergeschlagen durch kaustisches Ammoniak. Wasser, welches freie Kohlensäure enthält, löst ihn zu doppelt kohlensaurem Salz. In Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammoniak enthält, ist er fast absolut unlöslich. 1 Theil erfordert etwa (vergl Vers. Nr. 13) 141000 Theile. Seine Lösung reagirt ganz schwach alkalisch. An der Luft und beim Rothglühen ist er unveränderlich. Beim Glühen mit Kohle bildet sich kaustischer Baryt, während Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

BaO	=	954,85	77,64
CO_2	=	275,00	22,36
		1229.85	100,00

c. Das *Kieselfluorbaryum* stellt kleine, harte und farblose Krystalle, oder (in der Regel) ein krystallinisches Pulver dar. Es löst sich in 3800 Theilen kaltem, leichter in heifsem Wasser auf (Vers. Nr. 14). Gegenwart von freier Salzsäure vermehrt seine Löslichkeit beträchtlich (Vers. Nr. 15). An der Luft und bei 100° ist es unveränderlich, beim Glühen zerfällt es in Fluorsiliciumgas, welches entweicht, und in Fluorbaryum, welches zurückbleibt.

Zusammensetzung:

Ba Fl	=	1090,56	62,43	Ba	=	854.85	48,94
$Si Fl_2$	=	656,30	37,57	Si	=	184,88	10,58
		1746,86	100,00	Fl_3	=	707,13	40,48
						1746,86	100,00

§. 46.

2. Strontian.

Der Strontian wird entweder als schwefelsaurer oder als kohlensaurer Strontian bestimmt.

a. Der künstlich erhaltene *schwefelsaure Strontian* stellt ein weifses Pulver dar. Er löst sich in 6895 Thln. kalten und 9638 Thln. kochenden Wassers (Vers. Nr. 16); in Wasser, welches Schwefelsäure enthält, ist er weniger löslich und bedarf etwa 11000 bis 12000 Theile (Vers. sub Nr. 17). Er löst sich in Kochsalzlösung, wird aber daraus durch Schwefelsäure wieder gefällt. In absolutem Alkohol, wie auch in wässerigem Weingeist ist er fast völlig unlöslich. Pflanzenfarben verändert er nicht. An der Luft und bei

Rothglühhitze ist er unveränderlich, in heftigster Glühhitze ohne Zerlegung schmelzbar. Beim Glühen mit Kohle bei abgehaltener Luft geht er in Schwefelstrontium über.

Zusammensetzung:

SrO	=	645,60 . . .	56,35
SO_3	=	500,00 . . .	43,65
		1145,60 . . .	100,00

b. Der *kohlensaure Strontian* stellt, künstlich erhalten, ein weifses, zartes, lockeres Pulver dar. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 18045 Theilen Wasser (Vers. Nr. 18), Gegenwart von Ammoniak vermindert seine Löslichkeit (Vers. Nr. 19). In Lösungen von Salmiak und salpetersaurem Ammoniak löst er sich ziemlich leicht, er wird aber aus diesen Lösungen durch Ammoniak wieder gefällt. Kohlensäurehaltiges Wasser löst ihn zu doppelt kohlensaurem Salz. Er reagirt sehr schwach alkalisch.

An der Luft und in Rothglühhitze ist er unschmelzbar, in heftigster Hitze schmilzt er und verliert allmälig seine Kohlensäure. Beim Glühen mit Kohle bildet sich kaustischer Strontian, während Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

SrO	=	645,60 . . .	70,12
CO_2	=	275,00 . . .	29,88
		920,60 . . .	100,00

§. 47.

3. Kalk.

Der Kalk wird entweder als schwefelsaurer oder als kohlensaurer Kalk gewogen. Um ihn in letztere Form zu bringen, wird er in der Regel als oxalsaurer Kalk gefällt.

a. Der wasserfreie *schwefelsaure Kalk* erscheint, künstlich erhalten, als lockeres, weifses Pulver. Er löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 430, bei 100° in 460 Theilen Wasser (Poggiale). Salmiak, schwefelsaures Natron und Kochsalz vermehren die Löslichkeit. Die wässerige Lösung des Gypses verändert Pflanzenfarben nicht. In Alkohol wie auch in Weingeist ist er fast absolut unlöslich. An der Luft zieht er langsam Wasser an, bei dunkler Rothglühhitze ist er unveränderlich, bei sehr heftiger Hellrothglühhitze schmilzt er ohne Zerlegung. Mit Kohle bei abgehaltener Luft geglüht geht er in Schwefelcalcium über.

Zusammensetzung:

CaO	=	350,00 . . .	41,18
SO_3	=	500,00 . . .	58,82
		850,00 . . .	100,00

b. Der *kohlensaure Kalk* stellt, künstlich erhalten, ein weifses, feines Pulver dar. Er löst sich in 10601 Theilen kaltem (Vers. Nr. 20) und in 8834 Theilen kochendem Wasser (Vers. Nr. 21). Die Lösung reagirt kaum merklich alkalisch. Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammoniak enthält, löst ihn viel weniger (Vers. Nr. 22), 1 Theil erfordert etwa 65000 Theile. Diese Lösung wird durch kleesaures Ammoniak nicht gefällt. Salmiak und salpetersaures Ammoniak erhöhen seine Löslichkeit. Aus durch diese Salze vermittelten Lösungen wird er durch Ammoniak gefällt. — Neutrale Kali- und Natronsalze erhöhen seine Löslichkeit ebenfalls. — In kohlensäurehaltigem Wasser löst er sich zu doppelt kohlensaurem Salz. — An der Luft, bei 100° und bei gelinder Glühhitze ist er unveränderlich, bei stärkerem Erhitzen verliert er allmälig seine Kohlensäure, bei Luftzutritt leichter als bei abgeschlossener Luft. Es gelingt jedoch nicht, kohlensauren Kalk in einem Platintiegel über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug vollkommen kaustisch zu brennen (vgl. Vers. Nr. 23). Beim Glühen mit Kohle verliert er seine Kohlensäure weit leichter, indem sie als Kohlenoxydgas entweicht.

Zusammensetzung:

CaO	=	350,00 . . .	56,00
CO_2	=	275,00 . . .	44,00
		625,00 . . .	100,00

c. Der *oxalsaure Kalk* stellt ein feines, weifses, in Wasser fast absolut unlösliches Pulver dar. Gegenwart von freier Oxalsäure und Essigsäure vermehrt die Löslichkeit um ein Geringes, Ammoniaksalze sind ohne Einfluss. Stärkere Säuren (Salzsäure, Salpetersäure) lösen den oxalsauren Kalk leicht, aus den Lösungen wird er durch Alkalien, wie auch (wenn der Ueberschuss der Säure nicht allzu grofs ist) durch überschüssig zugesetzte oxalsaure oder essigsaure Alkalien ohne Zersetzung gefällt. An der Luft und bei 100° ist er unveränderlich, bei letzterer Temperatur getrocknet hat er folgende Zusammensetzung (Vers. Nr. 24).

CaO	=	350,00 . . .	38,36
C_2O_3	=	450,00 . . .	49,32
1 aq.	=	112,50 . . .	12,32
		912,50 . . .	100,00

Bei 180 bis 200° verliert der oxalsaure Kalk sein Wasser ohne Zersetzung zu erleiden, bei einer etwas höheren, noch kaum an die dunkle Rothglühhitze reichenden Temperatur zerfällt er ohne eigentliche Kohleabscheidung in Kohlenoxyd und kohlensauren Kalk. Das vorher schneeweifse Pulver nimmt auch im Zustande höchster Reinheit vorübergehend eine graue Farbe an. Bei fortdauerndem Erhitzen verschwindet dieselbe wieder. Hat man den oxalsauren Kalk in zusammenhängenden Stückchen, wie man ihn erhält, wenn er auf einem Filter getrocknet wird, so kann man an dem erwähnten Dunklerwerden den Beginn und Verlauf der Zersetzung deutlich beobachten. Bei vorsichtig geleitetem Erhitzen enthält der Rückstand keine Spur kaustischen Kalk.

§. 48.

4. Magnesia.

Die Magnesia wird entweder als schwefelsaure, als pyrophosphorsaure oder als reine Magnesia gewogen. Zur Ueberführung in phosphorsaures Salz fällt man sie als basisch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia.

a. Die wasserfreie *schwefelsaure Magnesia* stellt eine weifse, undurchsichtige Masse dar. Sie löst sich leicht in Wasser. In absolutem Alkohol ist sie so gut wie unlöslich, von wässerigem wird sie etwas aufgenommen. Pflanzenfarben verändert sie nicht. An der Luft zieht sie rasch Wasser an. Bei mäfsiger Glühhitze erleidet sie keine, bei sehr heftiger eine partielle Zerlegung. Sie verliert dabei einen Theil ihrer Säure und löst sich alsdann in Wasser nicht mehr vollständig auf (Vers. Nr. 25).

Zusammensetzung:

MgO	=	257,75	34,01
SO_3	=	500,00	65,99
		757,75	100,00

b. Die *basisch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia* stellt ein weifses, krystallinisches Pulver dar. Sie löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 15293 Theilen kaltem Wasser (Vers. Nr. 26). In Ammoniak enthaltendem Wasser ist sie viel unlöslicher, 1 Thl. erfordert etwa 45000 Thle. (Vers. Nr. 27), Salmiak erhöht die Löslichkeit um ein Geringes (Vers. Nr. 28 u. 29). Gegenwart von phosphorsauren Alkalien ist ohne Einfluss. In Säuren, selbst Essigsäure, löst sie sich leicht. Ihre Zusammensetzung wird durch die Formel PO_5, $2\,MgO$, $NH_4O + 12$ aq. ausgedrückt Beim Trocknen bei 100° entweichen 10 Aeq. Wasser, beim Glühen ent-

weicht alles Wasser nebst dem Ammoniak, PO_5, 2 MgO bleibt zurück. Der Uebergang der gewöhnlichen Phosphorsäure in Pyrophosphorsäure giebt sich durch ein lebhaftes Erglühen der Masse zu erkennen.

c. Die *pyrophosphorsaure Magnesia* stellt eine weifse, oft ein wenig in's Graue spielende Masse dar. Sie ist in Wasser kaum, in Salzsäure und Salpetersäure leicht löslich, an der Luft und beim Rothglühen unveränderlich, in sehr heftiger Hitze ohne Zerlegung schmelzbar. Feuchtes Curcumapapier verändert sie nicht, ebenso wenig geröthetes Lackmuspapier.

Zusammensetzung:

PO_5	=	891,55 . . .	63,36
2MgO	=	515,50 . . .	36,64
		1407,05 . . .	100,00

d. Die *reine Magnesia* stellt ein weifses, leichtes, lockeres Pulver dar. Sie löst sich in 55368 Theilen kaltem und in der gleichen Menge kochendem Wasser (Vers. sub Nr. 30). Die Lösungen reagiren sehr schwach alkalisch. In Salzsäure und anderen Säuren löst sie sich ohne Gasentwicklung. An der Luft zieht sie langsam Kohlensäure und Wasser an. In starker Rothglühhitze bleibt sie unverändert und nur bei den höchsten Hitzgraden schmilzt sie oberflächlich.

Zusammensetzung:

Mg	=	157,75 . . .	61,20
O	=	100,00 . . .	38,80
		257,75 . . .	100,00

Basen der dritten Gruppe.

§. 49.

1. Thonerde.

Die Thonerde wird in der Regel als Hydrat gefällt und stets im reinen Zustande gewogen.

a. Das *Thonerdehydrat* stellt frisch gefällt einen gallertartigen Niederschlag dar, der immer kleine Antheile der Säure, an welche die Thonerde gebunden war, wie auch des Alkali's, durch welches sie abgeschieden wurde, zurückhält und sich durch Auswaschen nur schwierig davon befreien lässt.

Das Thonerdehydrat ist in reinem Wasser unlöslich, in Kali, Natron und Säuren leicht löslich, in Aetzammoniak schwer, in

kohlensaurem Ammoniak nicht löslich. Die Löslichkeit desselben in Aetzammoniak wird durch gleichzeitig anwesende Ammoniaksalze aufgehoben (Vers. Nr. 31). Das Thonerdehydrat schwindet beim Trocknen sehr zusammen, und stellt alsdann entweder eine harte, durchscheinende, gelbliche, oder eine weifse, erdige Masse dar. Beim Glühen verliert es sein Wasser, häufig unter geringer Decrepitation, immer unter starker Volumverminderung.

b. Die nach a) durch Glühen des Hydrats erhaltene *Thonerde* erscheint nach mäfsigem Glühen als eine lockere, zart anzufühlende Masse, sehr heftig geglüht stellt sie harte zusammengebackene Stückchen dar. In heftigster Weifsglühhitze schmilzt sie zu einem klaren Glas. Die geglühte Thonerde löst sich in Säuren sehr schwierig. Auf feuchtes rothes Lackmuspapier gelegt, bläut sie dasselbe nicht.

Zusammensetzung:

2Al =	340,84	. . .	53,19
3O =	300.00	. . .	46,81
	640,84	. . .	100,00

§. 50.

2. Chromoxyd.

Das Chromoxyd wird in der Regel als Hydrat gefällt, stets in reinem Zustande gewogen.

a. Das *Chromoxydhydrat* stellt frisch gefällt einen grünlichgrauen gelatinösen Niederschlag dar, welcher in Wasser nicht, in Kali in der Kälte leicht zur dunkelgrünen Flüssigkeit, in Ammoniak in der Kälte in ziemlich geringer Menge zur hellvioletrothen Flüssigkeit, in Säuren leicht mit dunkelgrüner Farbe, löslich ist. Gegenwart von Salmiak ist auf die Löslichkeit des Hydrats in Ammoniak ohne Einfluss. Beim Kochen scheidet sich sowohl aus der kalischen, als aus der ammoniakalischen Lösung alles Oxyd ab (Vers. Nr. 32). Getrocknet stellt das Hydrat ein grünlichblaues Pulver dar, welches beim gelinden Glühen sein Hydratwasser verliert.

b. Das *Chromoxyd* erscheint, durch Erhitzen des Hydrats bis zur dunkeln Rothglühhitze dargestellt, als dunkelgrünes Pulver, welches beim stärkeren Erhitzen ohne Gewichtsverminderung unter lebhaftem Erglühen eine hellere Farbe annimmt. Das schwach geglühte Oxyd ist in Salzsäure schwer löslich, das stark geglühte unlöslich.

Zusammensetzung:

2 Cr =	656,78 . . .	68,65
3 O =	300,00 . . .	31,35
	956,78 . . .	100,00

Basen der vierten Gruppe.

§. 51.

1. Zinkoxyd.

Das Zinkoxyd wird immer als solches gewogen. Man vermittelt die Ueberführung entweder durch Fällung als basisch kohlensaures Zinkoxyd oder Schwefelzink, oder auch durch Glühen.

a. Das basisch *kohlensaure Zinkoxyd* stellt frisch gefällt einen weifsen, flockigen Niederschlag dar, welcher in Wasser fast unlöslich (ein Th. erfordert 44600 Th. Vers. Nr. 33.), in Kali, Ammoniak, kohlensaurem Ammoniak und Säuren leicht löslich ist. Fällt man eine neutrale Zinklösung mit kohlensaurem Natron oder Kali, so entweicht, weil der entstehende Niederschlag nicht ZnO, CO_2, sondern ein Gemenge von $2(ZnO, CO_2) + 3(ZnO, HO)$ mit kohlensaurem Zinkoxydkali ist, unter allen Umständen Kohlensäure. Durch ihre Vermittlung sowohl, als auch weil das kohlensaure Zinkoxydkali in Wasser nicht unlöslich ist, bleibt ein Theil des Zinkoxyds in Auflösung, daher die Flüssigkeit, kalt abfiltrirt, mit Schwefelammonium einen Niederschlag giebt. Nimmt man die Fällung jedoch in der Kochhitze vor und erhitzt alsdann noch eine Zeitlang zum Sieden, wobei weder Kohlensäure in der Flüssigkeit bleiben, noch kohlensaures Zinkoxydkali sich bilden kann, so ist die Fällung in der Art vollständig, dass das Filtrat durch Schwefelammonium nicht getrübt wird. Nach vielstündigem Stehen setzen sich jedoch aus der damit vermischten Flüssigkeit fast unwägbare Flocken von Schwefelzink ab. Verfährt man nach der angegebenen Weise, so lässt sich der Niederschlag durch Auswaschen mit heifsem Wasser vollständig vom Kaligehalt befreien. — Bei Gegenwart von Ammoniaksalzen ist die Fällung nicht eher in eben genannter Weise vollständig, bis alles Ammoniak ausgetrieben ist. — Verdampft man die Lösung eines Zinksalzes mit überschüssigem kohlensaurem Kali bei gelinder Hitze zur Trockne und behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, so kommt ein merkbarer Theil des Zinks als kohlensaures Zinkoxyd-

kali in Auflösung, verdampft man kochend zur Trockne und übergiefst den Rückstand mit heifsem Wasser, so ist die Fällung nach oben bezeichneter Art vollständig. — Getrocknet stellt das basisch kohlensaure Zinkoxyd ein blendend weifses, lockeres Pulver dar, welches beim Glühen in Zinkoxyd übergeht.

b. Das *Zinkoxyd* stellt, durch Glühen aus dem kohlensauren erhalten, ein weifses leichtes Pulver mit einem Stich in's Gelbliche dar. Beim Erhitzen wird es gelb, beim Erkalten wieder weifs. Beim Glühen mit Kohle entweicht Kohlenoxyd und Zinkdampf. In Wasser ist es unlöslich, auf feuchtes Curcumapapier gelegt, bewirkt es keine Bräunung. Von Säuren wird es leicht und ohne Gasentwicklung gelöst.

Zusammensetzung:

Zn	=	406,59	. . .	80,26
O	=	100,00	. . .	19,74
		506,59	. . .	100,00

c. Das *Schwefelzink* stellt, frisch gefällt, einen weifsen lockeren Niederschlag (ZnS, HO) dar; derselbe löst sich weder in Wasser, noch in ätzenden oder kohlensauren Alkalien oder alkalischen Schwefelmetallen. Von Salzsäure und Salpetersäure wird er leicht und vollständig, von Essigsäure höchst wenig gelöst. Getrocknet erscheint der Niederschlag als weifses Pulver, welches bei 100° die Hälfte, beim Glühen seinen ganzen Gehalt an Wasser verliert. Bei letzterer Operation entweicht etwas Schwefelwasserstoff und das zurückbleibende Schwefelzink enthält Zinkoxyd.

§. 52.

1. Manganoxydul.

Das Mangan wird entweder als Manganoxyduloxyd [($MnO + Mn_2O_3$) = Mn_3O_4] oder als schwefelsaures Manganoxydul gewogen. — Aufser diesen Verbindungen haben wir noch diejenigen kennen zu lernen, in welchen es, behufs seiner Bestimmung in ersterer Form, gefällt wird, nämlich kohlensaures Manganoxydul, Manganoxydulhydrat und Schwefelmangan.

a. Das *kohlensaure Manganoxydul* stellt, frisch gefällt, einen weifsen, flockigen Niederschlag dar, welcher in reinem Wasser so gut wie nicht, in kohlensäurehaltigem etwas leichter, löslich ist. Kohlensaures Natron oder Kali vermehren seine Löslichkeit nicht. Salmiaklösung nimmt ihn im frisch gefällten Zustande ziemlich leicht auf, daher die Fällung einer Mangan-

lösung durch kohlensaures Kali oder Natron bei Gegenwart von Salmiak (oder der eines andern Ammoniaksalzes) nicht eher vollständig geschieht, bis derselbe völlig zerlegt ist. — Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt oder mit lufthaltigem Wasser ausgewaschen, nimmt der Niederschlag langsam eine schmutzig bräunlichweifse Farbe an, indem sich ein Theil in Manganoxydhydrat verwandelt. — Bei Abschluss der Luft getrocknet stellt er ein zartes, weifses, luftbeständiges Pulver [2(MnO, CO_2) + aq.], bei Zutritt der Luft getrocknet, ein mehr oder weniger schmutzig weifses bis bräunliches dar. — Beim Glühen an der Luft wird dasselbe zuerst schwarz, dann geht es in braunes Manganoxyduloxyd über.

b. Das *Manganoxydulhydrat* stellt, frisch gefällt, einen weifsen, flockigen, in Wasser und Alkalien unlöslichen, in Salmiak löslichen Niederschlag dar, welcher an der Luft schnell braun wird, indem sich Oxydhydrat bildet. Beim Trocknen an der Luft erhält man ein braunes, abfärbendes Pulver (Manganoxydhydrat), welches beim heftigen Glühen an der Luft in Manganoxyduloxyd übergeht.

c. Das *Schwefelmangan* erscheint, auf nassem Wege dargestellt, als ein fleischrother, in Wasser und Alkalien unlöslicher Niederschlag. Farbloses Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium löst Spuren desselben auf, nicht aber das Fünffach-Schwefelammonium enthaltende gelbe. Gegenwart von Salmiak vermehrt seine Löslichkeit nicht. In wässerigen Säuren (Salzsäure, Schwefelsäure etc.) löst er sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff. In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt, oder beim Auswaschen mit lufthaltigem Wasser wird er braun, es bildet sich Manganoxydhydrat und gleichzeitig etwas schwefelsaures Manganoxydul. Um dieses zu verhüten, muss man dem Waschwasser etwas Schwefelammonium (gelbes) zusetzen.

d. Das *Manganoxyduloxyd,* in welches alle Oxydationsstufen des Mangans beim Glühen an der Luft zuletzt übergehen, stellt, künstlich erhalten, ein rothbraunes Pulver dar. Beim jedesmaligen Erhitzen nimmt es eine schwarze Farbe an, ändert aber sein Gewicht nicht. Es ist in Wasser unlöslich, verändert Pflanzenfarben nicht.

Zusammensetzung:

3Mn	=	1033,32	72,10
4O	=	400,00	27,90
		1433,32	100,00

e. Das *schwefelsaure Manganoxydul* stellt im wasserfreien Zustande, wie man es durch Erhitzen des krystallisirten erhält, eine weifse, zerreibliche, in Wasser leicht lösliche Masse dar. — Es hält andauernde schwache Rothglühhitze ohne Zersetzung aus; bei heftigerem Glühen wird es mehr oder weniger vollständig zerlegt, indem Sauerstoff, schweflige Säure und wasserfreie Schwefelsäure entweichen, und Manganoxyduloxyd zurückbleibt.

Zusammensetzung:

MnO	444,44	. . .	47,05
SO_3	500,00	. . .	52,95
	944,44	. . .	100,00

§. 53.

3. Nickeloxydul.

Das Nickel wird stets als Oxydul gewogen. Aufser dieser Verbindung haben wir noch das Nickeloxydulhydrat und das Schwefelnickel als die Formen kennen zu lernen, in welchen das Nickel gefällt wird.

a. Das *Nickeloxydulhydrat* stellt einen apfelgrünen, in Wasser fast ganz unlöslichen, in Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak löslichen Niederschlag dar. Aus diesen Lösungen wird es durch überschüssig zugesetztes Kali vollständig gefällt, namentlich beim Erhitzen. An der Luft ist es unveränderlich, beim Glühen geht es in Nickeloxydul über.

b. Das *Nickeloxydul* stellt ein schmutzig graugrünes Pulver dar. Es verändert sein Gewicht beim Glühen an der Luft nicht, in Wasser ist es unlöslich, in Salzsäure leicht löslich, Pflanzenfarben verändert es nicht.

Zusammensetzung:

Ni	369,14	. . .	78,68
O	100,00	. . .	21,32
	469,14	. . .	100,00

c. Das auf nassem Wege dargestellte wasserhaltige *Schwefelnickel* stellt einen schwarzen, in Wasser unlöslichen Niederschlag dar. Er löst sich nicht in einem Ueberschuss von mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigtem Schwefelammonium, ein wenig in Ammoniak, noch mehr in mit Schwefelwasserstoff nicht ganz gesättigtem Ammoniak. Aus diesen Lösungen, welche eine mehr oder minder braune Farbe haben, schlägt sich, wenn sie der Luft ausgesetzt werden, allmälig das Schwefelnickel nieder, siehe Versuche sub Nr. 34. — In feuchtem Zustande der Luft ausgesetzt,

oxydirt sich das Schwefelnickel langsam zu schwefelsaurem Nickeloxydul. In Essigsäure löst es sich sehr wenig, etwas mehr in Salzsäure, leichter wird es von Salpetersäure, am besten von Königswasser gelöst. — Beim Glühen geht es in wasserfreies Schwefelnickel über, beim Glühen an der Luft in eine basische Verbindung von Nickeloxyd mit Schwefelsäure.

§. 54.

4. Kobaltoxydul.

Das Kobalt wird am besten als *Kobaltoxydul-Oxyd* = 4 CoO + $Co_2 O_3$, oder unter gewissen Umständen = CoO + $Co_2 O_3$ bestimmt. Aufser den Eigenschaften dieser Verbindungen haben wir noch die des Kobaltoxydulhydrats und des Schwefelkobalts, als der Formen, welche die Bestimmung vermitteln, kennen zu lernen.

a. *Kobaltoxydulhydrat.* Fällt man eine Kobaltoxydullösung mit Kali, so erhält man zuerst einen blauen Niederschlag (basisches Salz), welcher beim Kochen mit Kaliüberschuss bei Abschluss der Luft in hellrothes Hydrat übergeht, bei Zutritt der Luft hingegen missfarbig wird, indem sich ein Theil des Oxydulhydrats in Oxydhydrat verwandelt. — Das Kobaltoxydulhydrat ist in Wasser, wie auch in Kali unlöslich, in Ammoniaksalzen löslich, an der Luft getrocknet wird es unter Sauerstoffaufnahme bräunlich.

b. Glüht man das Kobaltoxydulhydrat, oder auch metallisches *Kobalt*, *Kobaltchlorür*, *kohlensaures* oder *oxalsaures Kobaltoxydul* an der Luft, so erhält man unter allen Umständen ein nach der Formel 4 CoO + $Co_2 O_3$ zusammengesetztes *Oxydul-oxyd*; — glüht man hingegen *Kobaltoxyd* ($Co_2 O_3$) oder *salpetersaures Kobaltoxydul* bis zu *constantem* Gewichte, so erhält man ein Oxyduloxyd nach der Formel CoO + $Co_2 O_3$. Im ersteren Falle wird Sauerstoff aufgenommen, aber nie mehr als 7 Aeq. auf 6 Co, im letzteren Sauerstoff abgegeben, aber nur bis zur Herstellung des Verhältnisses 8 O : 6 Co. — Beide Verbindungen stellen schwarze, in Wasser unlösliche, in Säuren lösliche Pulver dar.

Zusammensetzung:

I.			II.		
6 Co	2210,64	75,95	3 Co	1105,32	73,42
7 O	700,00	24,05	4 O	400,00	26,58
	2910,64	100,00		1505,32	100,00

c. Das auf nassem Wege dargestellte *Schwefelkobalt* stellt einen schwarzen, in Wasser, Alkalien und alkalischen Schwefel-

metallen unlöslichen Niederschlag dar. Es löst sich in Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren wenig, leichter in concentrirten, am leichtesten in erwärmtem Königswasser. Im feuchten Zustande der Luft dargeboten, oxydirt es sich langsam zu schwefelsaurem Kobaltoxydul.

§. 55.

5. Eisenoxydul und 6. Eisenoxyd.

Das Eisen wird immer als Oxyd gewogen. Aufser dieser Verbindung haben wir das Eisenoxydhydrat, das Schwefeleisen und das bernsteinsaure Eisenoxyd als die Formen, welche seine Bestimmung vermitteln, kennen zu lernen.

a. Das *Eisenoxydhydrat* stellt, frisch gefällt, einen rothbraunen, in Wasser, Alkalien und Ammoniaksalzen unlöslichen, in Säuren leichtlöslichen, beim Trocknen aufserordentlich stark schwindenden Niederschlag dar. Getrocknet erscheint derselbe als eine braune, harte Masse von glänzendem, muschligem Bruch. Der Niederschlag reifst immer etwas von dem zum Fällen angewendeten Alkali mit nieder, daher man bei Analysen nur mit Ammoniak fällen darf.

b. Beim Glühen geht das Oxydhydrat in *Eisenoxyd* über. War das Oxydhydrat nicht sehr sorgfältig getrocknet, so werden, durch die Gewalt des in den festen, aufsen getrockneten Stückchen erzeugten Dampfes, leicht Theilchen des Oxyds umhergeworfen. Reines Eisenoxyd auf feuchtes geröthetes Lackmuspapier gelegt, färbt dieses nicht blau. In verdünnter Salzsäure löst es sich langsam, schneller in concentrirter. Bei gelindem Erwärmen schneller als beim Kochen. An der Luft geglüht, verändert es sein Gewicht nicht, — mit Salmiak geglüht, entweicht Eisenchlorid, — mit Kohle bei Abschluss der Luft geglüht, wird es mehr oder weniger reducirt.

Zusammensetzung:

2 Fe	700,00	. . .	70,00
3 O	300,00	. . .	30,00
	1000,00	. . .	100,00

c. Das *Schwefeleisen* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in lufthaltigem Wasser ein wenig (unter Zersetzung) löslichen, — in Wasser, welches alkalische Schwefelmetalle enthält, unlöslichen, in Mineralsäuren (auch verdünnten) leicht löslichen Niederschlag dar. In sehr verdünnten Lösungen sich ausscheidend, bleibt er sehr lange suspendirt und giebt der Flüssigkeit das Ansehen einer schwärzlichgrünen Lösung. Nach einiger Zeit setzt

528056

er sich jedoch allezeit vollständig ab. — Im feuchten Zustande der Luft dargeboten, nimmt er Sauerstoff auf und wird braun, es entsteht Eisenoxydhydrat und schwefelsaures Eisenoxydul.

d. Vermischt man eine neutrale Eisenoxydlösung mit einer neutralen Lösung von bernsteinsaurem Alkali, so erhält man einen heller oder dunkler zimmtbraunen Niederschlag von *bernsteinsaurem Eisenoxyd* (Fe_3O_3, $\overline{S}_2$). Aus der Natur dieses Niederschlages ergiebt sich, dass mit dem Entstehen desselben 1 Aeq. Säure (und zwar bei Ueberschuss von bernsteinsaurem Ammoniak, Bernsteinsäure) frei werden muss, z. B. Fe_2O_3, $3SO_3 + 3NH_4O$, $\overline{S} = Fe_2O_3$, $\overline{S}_2 + 3NH_4O$, $SO_3 + \overline{S}$. — Die freie Bernsteinsäure in sehr verdünnter kalter Lösung löst den Niederschlag so gut wie nicht, eine warme Lösung nimmt ihn reichlicher auf. Auf diesem Umstande beruht es, dass man die praecipitirte Flüssigkeit nicht heifs filtriren darf, wenn der Niederschlag ungelöst bleiben soll. Früher wurde irriger Weise angenommen, der Niederschlag sei neutrales, durch heifses Wasser in eine basische unlösliche und eine saure lösliche Verbindung zerlegbares Salz. — In kaltem Wasser ist das bernsteinsaure Eisenoxyd unlöslich, in heifsem ein wenig löslich, leicht löslich in Mineralsäuren. Ammoniak entzieht ihm seine Säure grofsentheils, warmes vollständiger als kaltes; es bleiben dem Eisenoxydhydrat ähnliche Verbindungen, welche auf 1 $\overline{S}$ 9—15 Aeq. Fe_2O_3 enthalten (Döpping).

Basen der fünften Gruppe.

§. 56.

1. Silberoxyd.

Das Silber kann als metallisches Silber, als Chlorsilber, Schwefelsilber und Cyansilber gewogen werden.

a. Das *metallische Silber* stellt, aus Silbersalzen mit organischen Säuren etc. durch Glühen erhalten, eine leichte, hellweifse, blinkende, metallisch glänzende Masse dar; aus Chlorsilber etc. durch Zink auf nassem Wege reducirt, erscheint es als graues mattes Pulver. Es lässt sich über einer Berzelius'schen Lampe nicht schmelzen, verändert beim Glühen sein Gewicht nicht. — In verdünnter Salpetersäure löst es sich leicht und ohne Rückstand.

b. Das *Chlorsilber* stellt, frisch gefällt, einen weifsen, käsigen, beim Trocknen pulverig werdenden Niederschlag dar. Es ist in Wasser und Salpetersäure ganz unlöslich, in concentrirter Salz-

säure löst es sich ein wenig, beim Verdünnen fällt es fast vollständig daraus nieder. Die Lösungen von Salmiak (nicht von anderen Ammoniaksalzen), Chlornatrium und Chlorkalium nehmen (namentlich im concentrirten Zustande) ebenfalls ein wenig desselben auf. — Aetzammoniak löst es leicht. — Am Licht wird es bald violett, endlich schwarz, indem es Chlor verliert. Die Umwandlung ist jedoch so oberflächlich, dass man den Chlorverlust, selbst auf sehr feinen Wagen nicht nachweisen kann. — Beim Erhitzen färbt sich das Chlorsilber gelb, bei 260° schmilzt es zu einer durchsichtigen, gelben Flüssigkeit; in sehr starker Glühhitze verflüchtigt es sich unzersetzt. Erkaltet stellt das geschmolzene Chlorsilber eine farblose oder schwach gelbliche Masse dar. In Chlorgas geschmolzen absorbirt es ein wenig von demselben, beim Erkalten entweicht dasselbe vollständig. — Mit Kohle geglüht wird es nicht, in einem Strome von Kohlenoxydgas aber leicht zu Silber reducirt.

Zusammensetzung:

Ag	1349,01	. . .	75,28
Cl	443,20	. . .	24,72
	1792,21	. . .	100,00

c. Das *Schwefelsilber* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen, an der Luft unveränderlichen Niederschlag dar, welcher sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen lässt. Concentrirte Salpetersäure löst ihn unter Abscheidung von Schwefel.

Zusammensetzung:

Ag	1349,01	. . .	87,07
S	200,00	. . .	12,93
	1549,01	. . .	100,00

d. Das *Cyansilber* stellt, frisch gefällt, einen weifsen, käsigen, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Cyankalium wie auch in Ammoniak löslichen Niederschlag dar, welcher sich am Lichte nicht im mindesten schwärzt und, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 100° getrocknet werden kann. — Beim Glühen zerfällt er in Silber, welches gemengt mit etwas Paracyansilber zurückbleibt, und in Cyangas.

Zusammensetzung:

Ag	1349,01	. . .	80,58
C_2N	325,25	. . .	19,42
	1674,26	. . .	100,00

§. 57.

2. Bleioxyd.

Die Formen, in denen das Blei gewogen wird, sind: Bleioxyd, schwefelsaures Bleioxyd, Chlorblei, Schwefelblei. Aufser diesen Verbindungen müssen wir noch das kohlensaure, wie auch das oxalsaure Bleioxyd näher betrachten.

a. Das *neutrale kohlensaure Bleioxyd* stellt einen schweren, weifsen, pulverigen Niederschlag dar. Es ist in reinem (ausgekochtem) Wasser sehr wenig löslich (1 Thl. erfordert 50550 Thle. Vers. Nr. 35. a), ein wenig leichter in solchem, welches Ammoniak und Ammoniaksalze enthält (vergl. die Vers. Nr. 35. b und c), auch in kohlensäurehaltigem Wasser löst es sich etwas mehr als in reinem. Beim Glühen verliert es seine Kohlensäure.

b. Das *kleesaure Bleioxyd* ist ein weifses, in Wasser sehr wenig lösliches Pulver. Seine Löslichkeit wird ein wenig erhöht durch die Gegenwart von Ammoniaksalzen (Vers. Nr. 36). In verschlossenen Gefäfsen erhitzt, hinterlässt es Bleisuboxyd, bei Luftzutritt geglüht, gelbes Oxyd.

c. Das *Bleioxyd* (durch Glühen des kohlensauren oder oxalsauren Salzes erhalten) stellt ein citronengelbes, zuweilen mehr röthlich- oder auch blassgelbes Pulver dar. Beim jedesmaligen Erhitzen nimmt es eine braunrothe Farbe an, ohne sein Gewicht zu verändern. In heftiger Rothglühhitze schmilzt es, beim Glühen mit Kohle wird es reducirt, erst in der Weifsglühhitze verdampft es. Auf feuchtes, geröthetes Lackmuspapier gelegt, bläut es dasselbe. An der Luft zieht es langsam Kohlensäure an.

Zusammensetzung:

Pb	1294,50	. . .	92,83
O	100,00	. . .	7,17
	1394,50	. . .	100,00

d. Das *schwefelsaure Bleioxyd* stellt ein schweres, weifses Pulver dar. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 22800 Theilen reinem Wasser (Vers. Nr. 37), weniger in schwefelsäurehaltigem (1 Theil erfordert etwa 36500 Theile, Vers. Nr. 38), weit mehr in solchem, welches Ammoniaksalze enthält, daraus durch überschüssige Schwefelsäure wieder so gut wie völlig fällbar (Vers. Nr. 39), — nicht oder fast nicht in Alkohol und Weingeist. — In concentrirter Salzsäure löst es sich beim Erhitzen; in Salpetersäure um so mehr, je concentrirter und wärmer sie ist. Wasser fällt es nicht aus der salpetersauren Lösung,

wohl aber verdünnte Schwefelsäure, wenn sie in reichlicher Menge zugesetzt wird. Je mehr Salpetersäure vorhanden ist, um so mehr Schwefelsäure wird erfordert. — Von concentrirter Schwefelsäure wird es in geringer Menge aufgenommen, beim Verdünnen mit Wasser (vollständiger bei Zusatz von Alkohol) fällt das gelöste nieder. An der Luft und bei gelindem Glühen ist das schwefelsaure Bleioxyd unveränderlich, in stärkerer Hitze schmilzt es ohne Zerlegung (Vers. Nr. 40). Beim Glühen mit Kohle bildet sich anfangs Schwefelblei, dessen Schwefel die Schwefelsäure eines noch nicht zersetzten Antheils zu schwefliger Säure reducirt, wodurch auf beiden Seiten metallisches Blei abgeschieden wird.

Zusammensetzung:

PbO	1394,50	. . .	73,56
SO_3	500,00	. . .	26,44
	1894,50	. . .	100,00

c. Das *Chlorblei* stellt entweder kleine, glänzende Krystallnadeln, oder ein weifses Pulver dar. Es löst sich bei gewöhnlicher Temperatur in 135 Theilen Wasser, weit leichter in heifsem, weniger leicht in salpetersäurehaltigem [1 Thl. bedarf 1636 Thle. (Bischof)], reichlich in concentrirter Salzsäure, daraus durch Wasser fällbar, kaum in Weingeist von 70—80 Proc., nicht in absolutem Alkohol. — An der Luft ist es unveränderlich, noch unter der Glühhitze schmilzt es ohne Gewichtsverlust. Bei Luftzutritt stärker erhitzt, verflüchtigt es sich langsam, zum Theil wird es dabei zersetzt, es entweicht Chlor, Bleioxyd-Chlorblei bleibt zurück.

Zusammensetzung:

Pb	1294,50	. . .	74,49
Cl	443,20	. . .	25,51
	1737,70	. . .	100,00

f. Das *Schwefelblei* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen schwarzen, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien und alkalischen Schwefelmetallen unlöslichen Niederschlag dar. An der Luft ist derselbe unveränderlich, bei 100° lässt er sich ohne Zersetzung trocknen. In concentrirter heifser Salzsäure löst sich das Schwefelblei unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, in mäfsig concentrirter Salpetersäure beim Erhitzen unter Abscheidung von Schwefel (wenn die Säure ziemlich concentrirt ist, bildet sich auch etwas schwefelsaures Bleioxyd). Rauchende Salpetersäure verwandelt dasselbe ohne Abscheidung von Schwefel unter heftiger Einwirkung in schwefelsaures Bleioxyd. — Vergl. hierzu Vers. Nr. 41.

Zusammensetzung:

Pb	1294,50	. . .	86,61
S	200,00	. . .	13,38
	1494,50	. . .	100,00

§. 58.

3. Quecksilberoxydul und 4. Quecksilberoxyd.

Das Quecksilber wird im regulinischen Zustande, als Quecksilberchlorür oder als Quecksilbersulfid gewogen.

a. Das *regulinische Quecksilber* stellt, wie bekannt, ein bei gewöhnlicher Temperatur flüssiges, zinnweifses Metall dar. Im reinen Zustande zeigt es vollkommen blanke Oberfläche, an der Luft ist es bei gewöhnlicher Temperatur völlig unveränderlich. Es siedet bei 360°, verdampft auch schon bei mittlerer Sommertemperatur, jedoch höchst langsam. Kocht man es mit Wasser anhaltend, so verwandelt sich ebenfalls ein wenig in Dampf, von welchem Spuren mit den Wasserdämpfen entweichen, während eine höchst geringe Menge im Wasser vertheilt (nicht gelöst) bleibt (vergl. Vers. sub Nr. 42). Aus dieser Flüssigkeit schlägt sich bei sehr langem Stehen allmälig die Spur darin suspendirten Quecksilbers vollständig nieder. Wird Quecksilber aus einer Flüssigkeit in fein zertheilter Form niedergeschlagen, so vereinigen sich die kleinen Kügelchen leicht zu einer gröfseren, wenn das Quecksilber vollkommen rein ist; hängen demselben aber fremde Materien, wenn auch in geringster Menge, an, z. B. Spuren von Fett, so wird das Zusammenfliefsen des Quecksilbers dadurch verhindert. — Das Quecksilber löst sich in Salzsäure, selbst in concentrirter, nicht auf, in verdünnter kalter Schwefelsäure kaum, von Salpetersäure oder kochender concentrirter Schwefelsäure hingegen wird es leicht gelöst.

b. Das *Quecksilberchlorür* stellt, auf nassem Wege erhalten, ein schweres, weifses Pulver dar. In kaltem Wasser ist es fast absolut unlöslich, von kochendem wird es allmälig zersetzt, die Lösung enthält Chlor und Quecksilber, der Rückstand wird bei andauerndem Kochen grau. — Sehr verdünnte Salzsäure löst das Quecksilberchlorür bei gewöhnlicher Temperatur nicht, bei erhöhter langsam, in der Siedehitze, unter Mitwirkung der Luft, allmälig vollständig; die Lösung enthält Quecksilberchlorid, ($Hg_2Cl + ClH + O = 2HgCl + HO$). Kochende concentrirte Salzsäure zersetzt das Quecksilberchlorür ziemlich schnell in zurückbleibendes Quecksilber und sich lösendes Chlorid. — Kochende Salpe-

tersäure löst es zu Chlorid und salpetersaurem Oxyd, Chlorwasser und Königswasser lösen es schon in der Kälte zu Chlorid. — Lösungen von Salmiak, Chlornatrium und Chlorkalium zersetzen es, wenig in der Kälte, mehr in der Hitze, in Metall und sich lösendes Chlorid. — Das Quecksilberchlorür verändert Pflanzenfarben nicht, an der Luft ist es unveränderlich, bei 100° kann es ohne Gewichtsverlust getrocknet werden, bei stärkerem Erhitzen (noch unter der Glühhitze) verdampft es vollständig, ohne vorher zu schmelzen.

Zusammensetzung:

2Hg	2501,80	. . .	84,95
Cl	443,20	. . .	15,05
	2945,00	. . .	100,00

c. Das *Quecksilbersulfid* stellt, auf nassem Wege erhalten, ein schwarzes, in Wasser unlösliches Pulver dar. Salzsäure und Salpetersäure lösen es im verdünnten Zustande nicht, heifse concentrirte Salpetersäure greift es kaum, kochende Salzsäure nicht an. Von Königswasser wird es leicht gelöst. Kalilauge, selbst kochende, nimmt es nicht auf, Schwefelkalium löst es leicht (Vers. N. 43), Schwefelammonium sowie Cyankalium nicht. An der Luft ist es (auch im feuchten Zustande) unveränderlich, bei 100° erleidet es keine Veränderung. In höherer Temperatur verdampft es vollständig ohne Zersetzung.

Zusammensetzung:

Hg	1250,90	. . .	86,21
S	200,00	. . .	13,79
	1450,90	. . .	100,00

§. 59.

5. Kupferoxyd.

Das Kupfer wird in der Regel als Oxyd gewogen. In diese Verbindung führt man es entweder geradezu über, oder man fällt es zuerst als Schwefelkupfer. Aufser diesen Formen müssen wir noch das metallische Kupfer genauer in's Auge fassen, weil auf sein Verhalten zu Kupferlösungen eine besondere Art der Kupferbestimmung gegründet ist.

a. *Kupferoxyd.* Versetzt man eine verdünnte, kalte wässrige Lösung eines Kupfersalzes mit überschüssigem Aetzkali, so entsteht ein hellblauer, schwer auszuwaschender Niederschlag von Kupferoxydhydrat, welcher mit der Flüssigkeit, aus der er gefällt wurde, in Berührung, schon bei Sommerwärme allmälig braunschwarz wird, indem er sein Hydratwasser fast vollständig ver-

liert. Dass diese Veränderung sogleich vor sich geht, wenn man die Flüssigkeit bis fast zum Sieden erhitzt, ist bekannt. — Die von dem schwarzen Niederschlage abfiltrirte Flüssigkeit ist frei von Kupfer. — Mischt man die oben genannten Lösungen im concentrirten Zustande, so erhält man aufser einem blauen Niederschlage eine blaue Flüssigkeit, welche ihre Farbe sehr fein suspendirtem Hydrat verdankt. Aus einer solchen lässt sich auch durch anhaltendes Kochen nicht alles Kupfer fällen, wohl aber nach vorhergegangener Verdünnung mit Wasser. — Enthält eine Kupferlösung nichtflüchtige organische Substanzen, so wird durch überschüssiges Kali auch beim Kochen niemals alles Kupfer als Oxyd gefällt. — Das durch Fällung mit Kali aus heifser verdünnter Lösung erhaltene Oxyd hält einen Antheil Kali mit Hartnäckigkeit zurück. Durch Auswaschen mit kochendem Wasser kann es jedoch vollständig davon befreit werden. — Nach dem Glühen stellt das durch Fällung erhaltene Oxyd wie auch das durch Zersetzung von kohlensaurem oder salpetersaurem Salz in der Hitze dargestellte, ein braunschwarzes bis schwarzes Pulver dar, welches selbst bei heftigem Glühen über der Weingeistlampe an Gewicht weder ab- noch zunimmt (Vers. Nr. 44). Bei einer dem Schmelzpunkte des Kupfers nahe liegenden Temperatur jedoch schmilzt es, verliert Sauerstoff und geht in $Cu_5 O_3$ über (Favre und Maumené). — Mit Kohle geglüht wird es überaus leicht reducirt. An der Luft erhitzt, verbrennt das entstandene metallische Kupfer wieder zu Oxyd. — In Berührung mit der Atmosphäre zieht das Kupferoxyd Wasser an, und zwar schwach geglühtes schneller als heftig geglühtes (Vers. Nr. 45). — In Wasser ist das Kupferoxyd so gut wie unlöslich, von Salzsäure, Salpetersäure etc. wird es leicht aufgenommen, weniger leicht von Ammoniak. — Gegen Pflanzenfarben ist das Kupferoxyd indifferent. —

Zusammensetzung:

Cu	396,00	. . .	79,84
O	100,00	. . .	20,16
	496,00	. . .	100,00

b. Das auf nassem Wege dargestellte *Schwefelkupfer* stellt einen braunschwarzen bis schwarzen, in Wasser so gut wie völlig unlöslichen Niederschlag dar. Im feuchten Zustande der Luft ausgesetzt, wird er grünlich und lackmusröthend, allmälig verwandelt er sich völlig in schwefelsaures Kupferoxyd. Das Schwefelkupfer löst sich unter Abscheidung von Schwefel leicht in kochender Salpetersäure, von Salzsäure wird es schwierig gelöst. Von

Kali- und Schwefelkaliumlösung, namentlich kochender, wird es nicht, von Schwefelammonium merklich, von Cyankalium leicht aufgenommen.

c. Das *metallische Kupfer* stellt, wie bekannt, in reinem Zustande ein eigenthümlich gefärbtes Metall dar, welches erst in der Weifsglühhitze schmilzt. An trockner oder feuchter kohlensäurefreier Luft verändert sich das Kupfer nicht, an feuchter kohlensäurehaltiger Luft läuft es allmälig, zuerst schwarzgrau, dann blaugrün an. — An der Luft geglüht, überzieht es sich mit einer schwarzen Oxydschicht. — In Salzsäure löst es sich, bei Luftabschluss, weder in der Kälte noch beim Kochen, bei Gegenwart von Luft langsam. Von Salpetersäure wird es leicht aufgenommen, von Ammoniak bei Luftabschluss nicht, bei Gegenwart von Luft langsam. — Bei Abschluss der Luft mit einer Lösung von Kupferchlorid in Salzsäure oder mit einer ammoniakalischen Kupferoxydlösung in Berührung, verwandelt es das Chlorid in Chlorür, das Oxyd in Oxydul, indem für je 1 Aeq. Chlorid oder Oxyd 1 Aeq. Metall gelöst wird.

§. 60.

6. Wismuthoxyd.

Das Wismuth wird bei Analysen immer als Oxyd gewogen Aufser dieser Verbindung haben wir noch das basisch kohlensaure Wismuthoxyd und das Schwefelwismuth kennen zu lernen, da diese Formen die Ueberführung des Wismuths in Oxyd in der Regel vermitteln.

a. Das *Wismuthoxyd* stellt, durch Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Salzes erhalten, ein blasscitronengelbes, in der Hitze vorübergehend dunkler gelb bis rothbraun erscheinendes Pulver dar. In starker Rothglühhitze schmilzt es, ohne an Gewicht ab- oder zuzunehmen. Mit Kohle oder in Kohlenoxyd geglüht, wird es zu Metall reducirt. In Wasser ist es unlöslich, gegen Pflanzenfarben indifferent. In den Säuren, welche damit lösliche Salze bilden, löst es sich leicht.

Zusammensetzung:

Bi	2660,75	. . .	89,87
O_3	300,00	. . .	10,13
	2960,75	. . .	100,00

b. *Kohlensaures Wismuthoxyd.*

Setzt man zu einer von Salzsäure freien Wismuthlösung kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss, so entsteht sogleich ein weifser Niederschlag von kohlensaurem Wismuthoxyd (BiO_3, CO_2), von dem jedoch ein Theil vom Ueberschuss des Fällungs-

mittels wieder gelöst wird. Erhitzt man aber das Ganze vor dem Abfiltriren, so ist das Filtrat von Wismuth frei. — Kohlensaures Kali schlägt ebenfalls Wismuthlösungen vollständig nieder. Der Niederschlag enthält jedoch bei Anwendung desselben immer Spuren von Kali, die sich durch Auswaschen nur schwierig entfernen lassen. — Kohlensaures Natron fällt Wismuthlösungen weniger vollständig. — Der Niederschlag lässt sich leicht aussüfsen. In Wasser ist er so gut wie unlöslich, in Salzsäure und Salpetersäure löst er sich unter Aufbrausen mit Leichtigkeit. — Beim Glühen hinterlässt er Oxyd.

c. Das *Schwefelwismuth* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen braunschwarzen bis schwarzen Niederschlag dar. Er löst sich nicht in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium. Mäfsig concentrirte Salpetersäure löst ihn in der Hitze unter Abscheidung des Schwefels zu salpetersaurem Salz. An der Luft ist er unveränderlich, bei 100° lässt er sich, ohne Veränderung zu erleiden, trocknen.

Zusammensetzung:

Bi	2660,75 . . .	81,61
3S	600,00 . . .	18,39
	3260,75 . . .	100,00

§. 61.

7. Cadmiumoxyd.

Das Cadmium wird entweder als Oxyd oder als Schwefelcadmium gewogen. Aufer diesen Verbindungen interessirt uns zunächst noch das kohlensaure Cadmiumoxyd, da es die Ueberführung in Oxyd meistens vermittelt.

a. Das *Cadmiumoxyd* stellt, durch Glühen des kohlensauren oder salpetersauren Salzes erhalten, ein gelbbraunes bis rothbraunes Pulver dar. Es schmilzt, verdampft und zersetzt sich nicht in der Weifsglühhitze, löst sich nicht in Wasser, leicht in Säuren, verändert Pflanzenfarben nicht. Beim Glühen mit Kohle wird es leicht reducirt, wobei das Cadmium dampfförmig entweicht.

Zusammensetzung:

Cd	696,77 . . .	87,45
O	100,00 . . .	12,55
	796,77 . . .	100,00

b. Das *kohlensaure Cadmiumoxyd* stellt einen weifsen, in Wasser und fixen kohlensauren Alkalien unlöslichen, in kohlen-

saurem Ammoniak höchst wenig löslichen Niederschlag dar. Beim Trocknen verliert er sein Wasser vollständig, beim Glühen geht er in Oxyd über.

c. Das auf nassem Wege erhaltene *Schwefelcadmium* stellt einen citronengelben bis pomeranzengelben, in Wasser, verdünnten Säuren, Alkalien, alkalischen Schwefelmetallen und Cyankalium unlöslichen Niederschlag dar (Vers. Nr. 46). In concentrirter Salzsäure löst er sich unter Entwicklung von Schwefelwasserstoff, in mäfsig concentrirter erhitzter Salpetersäure unter Abscheidung von Schwefel. Er lässt sich ohne Zersetzung auswaschen und bei 100° trocknen.

Zusammensetzung:

Cd	696,77	. . .	77,78
S	200,00	. . .	22,22
	896,77	. . .	100,00

Metalloxyde der sechsten Gruppe.

§. 62.

1. Goldoxyd.

Das Gold wird stets im regulinischen Zustande gewogen. Aufser dieser Form haben wir noch das Schwefelgold hier zu betrachten, da das Gold nicht selten als solches gefällt wird.

a. Das *metallische Gold* stellt, durch Fällung erhalten, ein mattes schwärzlich braunes Pulver dar, welches beim Drücken Metallglanz annimmt; in zusammenhängender Gestalt zeigt es die bekannte, ihm eigenthümliche hochgelbe Farbe. Es schmilzt erst in der Weifsglühhitze und lässt sich demzufolge mittelst einer Weingeistlampe unter keinen Umständen zum Fluss bringen. An der Luft und beim Glühen ist es völlig unveränderlich, von Wasser und einfachen Säuren wird es nicht angegriffen, Königswasser löst es zu Chlorid.

b. *Schwefelgold.* Leitet man durch eine verdünnte, kalte Auflösung von Goldchlorid Schwefelwasserstoff, so scheidet sich alles Gold als Schwefelgold (AuS_3) in Gestalt eines braunschwarzen Niederschlages ab. Lässt man den Niederschlag unter der Flüssigkeit stehen, so verwandelt er sich allmälig in metallisches Gold und freie Schwefelsäure. Leitet man Schwefelwasserstoff durch eine warme Goldchloridlösung, so schlägt sich Goldsulfür (AuS) nieder, unter gleichzeitiger Bildung von Schwefelsäure und

Salzsäure ($2\,Au\,Cl_3 + 3\,HS + 3\,HO = 2\,AuS + 6\,HCl + SO_3$). — Das Goldsulfid löst sich nicht in Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure; von Königswasser wird es aufgenommen. Es löst sich nicht in farblosem, fast vollständig in gelbem Schwefelammonium; unter Abscheidung von Gold in Kali, vollständig in gelbem Schwefelkalium, oder in gelbem Schwefelammonium bei Zusatz von Kali. Bei gelindem Erhitzen verliert es seinen Schwefel und geht in Gold über.

§. 63.

2. Platinoxyd.

Das Platin wird immer als solches gewogen. Gefällt wird es in der Regel als Ammonium- oder Kaliumplatinchlorid, selten als Schwefelplatin.

a. Das *metallische Platin* stellt, durch Glühen des Ammonium- oder Kaliumplatinchlorids erhalten, eine graue, glanzlose, poröse Masse (Platinschwamm) dar. Es ist nur bei den allerhöchsten Temperaturgraden schmelzbar, an der Luft und im stärksten Ofenfeuer völlig unveränderlich. Wasser und einfache Säuren greifen es nicht, wässrige Alkalien kaum an, Königswasser löst es zu Chlorid.

b. Die Eigenschaften des *Ammoniumplatinchlorids* haben wir bereits oben §. 44, die des Kaliumplatinchlorids §. 42 kennen gelernt.

c. *Schwefelplatin.*

Versetzt man eine concentrirte Lösung von Platinchlorid mit Schwefelwasserstoffwasser, oder leitet man in eine verdünntere Schwefelwasserstoffgas, so entsteht am Anfang kein Niederschlag, nach längerem Stehen bräunt sich die Lösung und endlich setzt sich der Niederschlag ab. Erhitzt man aber die mit Schwefelwasserstoff im Ueberschuss versetzte Lösung allmälig, zuletzt bis zum Kochen, so scheidet sich alles gelöst gewesene Platin als (von Chlorplatin freies) Schwefelplatin ab. Dasselbe ist in Wasser unlöslich, ebenso in einfachen Säuren, von Königswasser wird es gelöst. Aetzende Alkalien lösen es theilweise (unter Abscheidung von Platin), alkalische Schwefelmetalle vollständig. Leitet man durch Wasser, in welchem Platinsulfid vertheilt ist, Schwefelwasserstoff, so wird das Platinsulfid unter Aufnahme von Schwefelwasserstoff (welches sich an der Luft wieder davon trennt) hell graubraun. — Setzt man feuchtes Schwefelplatin der Luft aus, so zerlegt es sich allmälig, Platin wird frei, während der Schwefel

in Schwefelsäure übergeht.— Beim Glühen an der Luft verglimmt das Schwefelplatin zu metallischem Platin.

§. 64.

3. Antimonoxyd.

Das Antimon wird am häufigsten als Antimonsulfür, seltener als antimonige Säure oder im metallischen Zustande gewogen.

a. Fällt man eine mit Weinsäure versetzte Lösung von Antimonchlorür mit Schwefelwasserstoff, so erhält man einen orangerothen Niederschlag von *Antimonsulfürhydrat*, mit dem am Anfange etwas basisches Chlorantimon niederfällt. Sättigt man die Flüssigkeit jedoch vollständig mit Schwefelwasserstoff und erwärmt gelinde, so wird das mitgefällte Chlorantimon zersetzt und man erhält reines Antimonsulfürhydrat, welches beim Trocknen sein Hydratwasser verliert. Das Antimonsulfür ist in Wasser und verdünnten Säuren unlöslich, von concentrirter Salzsäure wird es unter Schwefelwasserstoffentwicklung aufgenommen. Mit rauchender Salpetersäure und etwas Salzsäure zusammengebracht, erleidet es stürmische Oxydation zu schwefelsaurem Oxyd. In Kalilauge, Schwefelammonium und Schwefelkalium löst es sich leicht, in Ammoniak wenig. — Es lässt sich ohne Zersetzung bei 100° trocknen, getrocknet ist es an der Luft unveränderlich. Kocht man frisch gefälltes Antimonsulfür anhaltend mit Wasser, so zersetzt es sich in Antimonoxyd, welches sich im Wasser löst, und in Schwefelwasserstoff. Bei Gegenwart von Wasser längere Zeit der Luft dargeboten, nimmt es Sauerstoff auf und löst sich als schwefelsaures Salz. — Die der antimonigen und Antimonsäure entsprechenden Antimonsulfurete sind in Wasser ebenfalls unlöslich, in Schwefelwasserstoff enthaltendem lösen sie sich ein wenig.

Zusammensetzung:

Sb	1612,90	. . .	72,89
S_3	600,00	. . .	27,11
	2212,90	. . .	100,00

b. Die *antimonige Säure* stellt ein weifses, beim Erhitzen vorübergehend gelb werdendes, unschmelzbares, feuerbeständiges Pulver dar. Sie löst sich kaum in Wasser, sehr schwer in Salzsäure, mit Schwefelammonium übergossen erleidet sie keine Veränderung. Auf feuchtes Lackmuspapier gelegt, zeigt sie saure Reaction.

Zusammensetzung:

Sb	1612,90	. . .	80,13
4O	400,00	. . .	19,87
	2012,90	. . .	100,00

c. Das *metallische Antimon* stellt, durch Fällung auf nassem Wege erhalten, ein glanzloses schwarzes Pulver dar. Es ist an und für sich in Wasser unlöslich, oxydirt sich aber in Berührung mit demselben unter Mitwirkung der Luft langsam, wodurch das Wasser einen Gehalt an Oxyd bekommt. Das Antimonpulver lässt sich ohne Veränderung bei 100° trocknen. In mäfsiger Glühhitze schmilzt es. Von Salzsäure, selbst kochender concentrirter, wird es kaum angegriffen, Salpetersäure verwandelt es je nach der Concentration derselben in mit mehr oder weniger antimoniger Säure gemengtes Antimonoxyd.

§. 65.

4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd.

Das Zinn wird in der Regel als Zinnoxyd gewogen. Aufser dieser Verbindung interessiren uns hier zunächst die beiden Sulfurete, da sie die Ueberführung in Oxyd nicht selten vermitteln.

a. *Zinnoxyd.*

Oxydirt man metallisches Zinn durch Salpetersäure, oder dampft man eine Zinnlösung mit überschüssiger Salpetersäure ein, so erhält man Zinnoxydhydrat in Gestalt eines weifsen Niederschlages. Derselbe enthält die unlösliche Modification des Zinnoxyds, löst sich nicht in Wasser, Salpetersäure und Schwefelsäure, wenig in Salzsäure, röthet auch nach vollständigem Auswaschen Lackmus und geht beim Glühen in Oxyd über. — Dieses stellt ein strohgelbes, beim Erhitzen vorübergehend hochgelb bis braun erscheinendes, Lackmus nicht veränderndes, in Wasser und Säuren unlösliches Pulver dar.

Zusammensetzung:

Sn	735,30	. . .	78,62
2O	200,00	. . .	21,38
	935,30	. . .	100,00

b. Das *Zinnsulfürhydrat* stellt einen braunen, in Wasser, Schwefelwasserstoffwasser und verdünnten Säuren unlöslichen Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Ammoniak, ziemlich leicht (als Sulfid) in gelbem Schwefelammonium und Schwefelkalium, leicht in heifser concentrirter Salzsäure. — Bei abgehaltener

Luft erhitzt, verliert er sein Wasser und geht in wasserfreies Sulfür über; bei Zutritt der Luft andauernd gelinde erhitzt, wird er in entweichende schweflige Säure und zurückbleibendes Oxyd verwandelt.

c. Das *Zinnsulfidhydrat* stellt einen hellgelben, beim Trocknen dunkler werdenden Niederschlag dar. Er ist in Wasser unlöslich, löst sich aber ein wenig in Schwefelwasserstoff enthaltendem. Ammoniak löst ihn schwierig, Kali und alkalische Schwefelmetalle, wie auch concentrirte heifse Salzsäure leicht. Bei abgehaltener Luft erhitzt, verliert er je nach der Temperatur zugleich mit dem Wasser $\frac{1}{2}$ oder 1 Aeq. Schwefel und geht in anderthalb oder einfach Schwefelzinn über; bei Luftzutritt ganz langsam erhitzt, geht er in Oxyd über, während schweflige Säure entweicht.

§. 66.

6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure.

Das Arsen wägt man entweder als arsensaures Bleioxyd oder als Arsensulfür.

a. Das *arsensaure Bleioxyd* stellt im reinen Zustande ein weifses, in gelinder Glühhitze, in der es zusammenbackt, vorübergehend gelb erscheinendes, in stärkerer Hitze schmelzbares Pulver dar. Bei heftigem Glühen nimmt es an Gewicht ab, indem es ein wenig Arsensäure, welche als arsenige Säure und Sauerstoff entweicht, verliert. Wir haben in der Analyse niemals mit diesem reinen Salze, sondern mit einem Gemenge desselben mit freiem Bleioxyd zu thun.

b. Das *Arsensulfür* stellt einen hochgelben, in Wasser unlöslichen, in Schwefelwasserstoffwasser spurenweise löslichen Niederschlag dar. Mit Wasser gekocht oder damit mehrere Tage lang in Berührung, erleidet er eine höchst oberflächliche Zersetzung, es löst sich eine Spur arsenige Säure, während sich ein klein wenig Schwefelwasserstoff entwickelt. Diese Umstände hindern nicht, dass man den Niederschlag vollkommen gut mit Wasser auswaschen kann. Er lässt sich, ohne Zersetzung zu erleiden, bei 100° trocknen, wobei er alles Wasser verliert. Bei höherer Temperatur nimmt das Schwefelarsen vorübergehend eine braunrothe Farbe an, schmilzt und verdampft unzersetzt. Alkalien und alkalische Schwefelmetalle lösen das Schwefelarsen leicht, concentrirte kochende Salzsäure kaum, Königswasser leicht. — Rothe

rauchende Salpetersäure verwandelt es in Arsensäure und Schwefelsäure.

Zusammensetzung:

As	936,48 . . .	60,95
3S	600,00 . . .	39,05
	1536,48 . . .	100,00.

B. Formen und Verbindungen, welche zur Gewichtsbestimmung oder Scheidung der Säuren dienen.

Säuren der ersten Gruppe.

§. 67.

1. Arsenige und Arsensäure siehe bei den Basen (§. 66.).

2. Chromsäure.

Die Chromsäure wird entweder als Chromoxyd oder als chromsaures Bleioxyd gewogen.

a. Eigenschaften des *Chromoxyds* siehe §. 50.

b. Das *chromsaure Bleioxyd* stellt, durch Fällung erhalten, einen hochgelben Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Wasser und Essigsäure, kaum in verdünnter Salpetersäure, leicht in Kalilauge. Concentrirte Salzsäure zersetzt ihn beim Kochen leicht (namentlich bei Zusatz von Alkohol) zu Chlorblei und Chromchlorür. — An der Luft ist das chromsaure Bleioxyd unveränderlich, bei 100° lässt es sich vollkommen trocknen. Beim Erhitzen wird es vorübergehend rothbraun, in der Glühhitze schmilzt es, über den Schmelzpunkt hinaus erhitzt, verliert es Sauerstoff und wird zu einem Gemenge von Chromoxyd und halb chromsaurem Bleioxyd. Mit organischen Körpern erhitzt, giebt es mit Leichtigkeit Sauerstoff an dieselben ab.

Zusammensetzung:

PbO	1394,50 . . .	68,94
CrO_3	628,39 . . .	31,06
	2022,89 . . .	100,00

3. Schwefelsäure.

Die Schwefelsäure wird unter allen Umständen am besten als schwefelsaurer Baryt bestimmt. Die Eigenschaften desselben siehe §. 45.

4. Phosphorsäure.

Die Phosphorsäure kann als phosphorsaures Bleioxyd, pyrophosphorsaure Magnesia, basisch phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaures und pyrophosphorsaures Silberoxyd gewogen werden.

a. Das *phosphorsaure Bleioxyd* erhält man bei der Analyse in der Regel nicht rein; sondern gemengt mit freiem Bleioxyd. In diesem Gemenge haben wir demnach die basische Verbindung (PO_5, 3PbO). Dieselbe stellt im reinen Zustande ein weifses, in der Hitze ohne Zersetzung schmelzbares, in Wasser und Essigsäure, wie auch in Ammoniak unlösliches, in Salpetersäure leicht lösliches Pulver dar.

b. *Pyrophosphorsaure Magnesia* siehe §. 48.

c. *Basisch phosphorsaures Eisenoxyd.*

Fällt man Phosphorsäure mit überschüssigem Eisenchlorid unter Zusatz von essigsaurem Alkali, so erhält man einen weifsen oder gelblich weifsen Niederschlag von wechselnder Zusammensetzung. Derselbe kann demzufolge nicht geradezu zur Bestimmung der Phosphorsäure dienen. Fällt man eine Auflösung, welche Eisenoxyd und überschüssige Phosphorsäure enthält, mit essigsaurem Alkali, so erhält man einen Niederschlag von demselben Ansehen, der jedoch constante Zusammensetzung zeigt, und zwar nach dem Glühen folgende:

$2Fe_2O_3$	2000,0	. . .	42,78
$3PO_5$	2674,6	. . .	57,22
	4674,6	. . .	100,00.

Derselbe ist unlöslich in Wasser, leicht löslich in Ammoniak, wie auch in Säuren, etwas löslich in essigsaurem Eisenoxyd. Kocht man letztere Lösung, so schlägt sich mit dem basisch essigsauren Eisenoxyd alle Phosphorsäure als überbasisch phosphorsaures Eisenoxyd nieder. Letztere Verbindung erhält man stets (mit freiem Eisenoxydhydrat gemengt), wenn man eine Lösung, welche Phosphorsäure und überschüssiges Eisenoxyd enthält, mit Ammoniak fällt. Dieser Niederschlag ist in Wasser, wie in Ammoniak ganz unlöslich.

d. Das *dreibasische phosphorsaure Silberoxyd* stellt ein hochgelbes, in Wasser unlösliches, in Salpetersäure, wie auch in Ammoniak leicht lösliches, in Ammoniaksalzen schwierig lösliches Pulver

dar. An der Luft ist es unveränderlich, beim Glühen färbt es sich vorübergehend rothbraun, in starker Glühhitze schmilzt es ohne Zersetzung.

Zusammensetzung:

$3AgO$	4347,03	. . .	82,99
PO_5	891,55	. . .	17,01
	5238,58	. . .	100,00.

e. Das *pyrophosphorsaure Silberoxyd* stellt ein weifses, in Wasser selbst beim Kochen unveränderliches und unlösliches, in Ammoniak wie auch in Salpetersäure leicht lösliches Pulver dar. Es ist an der Luft unveränderlich, beim Erhitzen schmilzt es, noch etwas unter der Glühhitze, ohne Zersetzung zu einer dunkelbraunen, beim Erkalten zu einer weifsen strahligen Masse erstarrenden Flüssigkeit.

Zusammensetzung:

$2AgO$	2898,02	. . .	76,48
bPO_5	891,55	. . .	23,52
	3789,57	. . .	100,00

5. Borsäure.

Die Borsäure wird gewöhnlich indirect bestimmt. Die einzige Form, welche wir kennen lernen müssen, ist das *borsaure Bleioxyd*. Dasselbe stellt im reinen Zustande ein weifses, in Wasser schwer lösliches Pulver dar. Es schmilzt in der Hitze ohne Zerlegung zu einem klaren Glase. In der Analyse erhalten wir es niemals im reinen Zustande, sondern immer gemengt mit Bleioxyd.

6. Oxalsäure.

Die Form, in der die Oxalsäure in der Regel gefällt wird, ist der *oxalsaure Kalk*. Bestimmt wird sie meist aus dem aus diesem dargestellten kohlensauren Kalk. — Die Eigenschaften dieser beiden Verbindungen siehe §. 47.

7. Fluorwasserstoffsäure.

Die Flusssäure wird, wenn sie direct bestimmt wird, immer als *Fluorcalcium* gewogen. Dasselbe stellt, durch Fällung erhalten, einen gallertartigen, schwer auszuwaschenden Niederschlag dar. Vor dem Abfiltriren mit Ammoniak digerirt, wird er dichter und weniger gallertartig. In Wasser ist er völlig unlöslich, ebenso in wässrigen Alkalien. Verdünnte Salzsäure löst ihn kaum, concentrirte mehr. Schwefelsäure zerlegt ihn in Gyps und Fluorwasser-

stoffsäure. An der Luft und beim Glühen ist das Fluorcalcium unveränderlich, in sehr heftiger Glühhitze schmilzt es.

Zusammensetzung:

Ca	250,0	. . .	51,48
Fl	235,7	. . .	48,52
	485,7	. . .	100,00.

8. Kohlensäure.

Die Kohlensäure wird, wenn sie direct bestimmt wird, am besten als kohlensaurer Baryt gewogen. Die Eigenschaften desselben siehe §. 45.

9. Kieselsäure.

Die Kieselsäure wird stets als solche gewogen, und zwar in ihrer unlöslichen Modification.

Sie stellt in dieser, künstlich erhalten, ein weifses, in Wasser wie auch in Säuren unlösliches, in Kalilauge, wie auch in den Lösungen der fixen kohlensauren Alkalien, lösliches Pulver dar. An der Luft und beim Glühen ist dieselbe völlig unveränderlich, nur in den stärksten Hitzgraden schmilzt sie. — Pflanzenfarben verändert sie nicht. —

Dampft man die Lösung der löslichen Modification der Kieselsäure in Wasser oder einer flüchtigen Säure (Flusssäure ausgenommen) ab, so bleibt zuerst die Kieselsäure als gallertartiges Hydrat zurück. Beim Abdampfen bis zur Trockne und völligem Austrocknen verliert sie ihr Hydratwasser und geht in die in Wasser und Säuren unlösliche Modification über.

Zusammensetzung:

Si	184,88	. . .	48,03
2O	200,00	. . .	51,97
	384,88	. . .	100,00.

Säuren der zweiten Gruppe.

§. 68.

1. Chlorwasserstoffsäure.

Die Form, in der dieselbe fast allein bestimmt wird, ist das *Chlorsilber*. Die Eigenschaften desselben siehe §. 56.

2. Bromwasserstoffsäure.

Die Bromwasserstoffsäure bestimmt man immer als *Bromsilber*. Dasselbe stellt, auf nassem Wege erhalten, einen gelblich weifsen Niederschlag dar. Es ist in Wasser und Salpetersäure völlig unlöslich, in Ammoniak ziemlich löslich, es löst sich in heifser Salmiaklösung, sehr wenig hingegen in salpetersaurem Ammoniak. Chlor zerlegt es auf nassem und trocknem Wege und verwandelt es unter Abscheidung des Broms in Chlorsilber. — Am Lichte wird es allmälig grau, endlich schwarz. Beim Erhitzen schmilzt es zu einem röthlichen, beim Erkalten eine gelbe hornähnliche Masse darstellenden Fluidum. — Mit Zink und Wasser in Berührung wird es zerlegt. Es entsteht ein Schwamm von metallischem Silber, die Lösung enthält Zinkbromür.

Zusammensetzung:

Ag	1349,01	. . .	57,44
Br	999,63	. . .	42,56
	2348,64	. . .	100,00.

3. Jodwasserstoffsäure.

Die Jodwasserstoffsäure bestimmt man in der Regel als Jodsilber, zuweilen als Palladiumjodür.

a. Das *Jodsilber* stellt, auf nassem Wege erhalten, einen hellgelben, in Wasser und verdünnter Salpetersäure unlöslichen, in Ammoniak kaum löslichen Niederschlag dar. Chlor zerlegt es auf nassem wie trocknem Wege. Heifse concentrirte Salpetersäure und Schwefelsäure verwandeln es etwas schwierig unter Austreibung des Jods in die entsprechenden Silberoxydsalze. — Am Lichte schwärzt sich das Jodsilber. Beim Erhitzen schmilzt es ohne Zersetzung zu einer röthlichen Flüssigkeit, welche beim Erkalten zu einer gelben schneidbaren Masse erstarrt. Von Zink wird es bei Gegenwart von Wasser unter Abscheidung metallischen Silbers und Bildung von Zinkjodür zerlegt.

Zusammensetzung:

Ag	1349,01	. . .	45,96
J	1585,57	. . .	54,04
	2934,58	. . .	100,00.

b. Das durch Fällung eines Jodalkalimetalls mit Palladiumchlorür erhaltene *Palladiumjodür* stellt einen dunkel braunschwarzen, flockigen Niederschlag dar. Derselbe löst sich nicht in Wasser, ein wenig in Salzlösungen (Kochsalz, Chlormagnesium,

Chlorcalcium etc.), nicht in verdünnter Salzsäure. An der Luft ist derselbe unveränderlich, an der Luft getrocknet enthält er 1 Aeq. Wasser = 5,05 Procent. Anhaltend im Vacuum oder bei höherer Temperatur (70—80°) getrocknet, verliert derselbe sein Wasser vollständig ohne Jodverlust. Bei 100° getrocknet verliert er eine Spur, bei 300—400° alles Jod. Mit heifsem Wasser kann er gewaschen werden, ohne Jod zu verlieren.

Zusammensetzung:

Pd	662,54	. . .	29,47
J	1585,57	. . .	70,53
	2248,11	. . .	100,00

4. Cyanwasserstoffsäure.

Die Cyanwasserstoffsäure wägt man, sofern man sie direct bestimmt, stets als Cyansilber. Die Eigenschaften desselben siehe §. 56.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

Die Formen, in die man den Schwefelwasserstoff oder den Schwefel in Schwefelmetallen bei der Analyse überführt, sind das Arsensulfür oder der schwefelsaure Baryt. Die Eigenschaften des erstern finden sich §. 66., die des letztern §. 45.

Säuren der dritten Gruppe.

§. 69.

1. Salpetersäure und 2. Chlorsäure.

Beide Säuren werden niemals direct, das heifst in Verbindungen, in denen sie enthalten sind, sondern immer auf indirecte Weise bestimmt. Die Körper, mit denen man dabei zu thun bekommt, sind uns bereits im Früheren bekannt geworden.

Vierter Abschnitt.

Die Gewichtsbestimmung der Körper.

§. 70.

Nachdem wir im vorhergehenden Abschnitte die Formen und Verbindungen der Körper, in welchen sie von anderen abgeschieden oder ihrem Gewichte nach bestimmt werden, in Bezug auf Eigenschaften und Zusammensetzung kennen gelernt haben, betrachten wir nunmehr die speciellen Methoden, nach denen die einzelnen Körper zum Behufe der Gewichtsbestimmung oder Trennung in diese Formen oder Verbindungen gebracht werden. Es ist nicht möglich, hierbei Vieles zusammenzufassen, indem man fast bei jedem Körper die oder jene Umstände zu beachten hat, welche, so kleinlich sie auch oft erscheinen mögen, so wichtig für die Gewinnung richtiger und genauer Resultate sind.

Fassen wir dies einerseits in's Auge und denken wir ferner daran, von welchem Belange es ist, bei der Trennung der Körper, dem eigentlichen End- und Zielpunkt der quantitativen Analyse, einen klaren Ueberblick zu gewinnen, so drängt sich uns die Meinung auf, dass es zweckmäfsig sein müsse, den Theil, in welchem vorzüglich die bei der Gewichtsbestimmung so nothwendigen praktischen Regeln abzuhandeln sind, von dem andern, der die Lehre von der Trennung der Körper enthalten soll, zu scheiden. — Dieser Ueberzeugung folgend handeln wir denn im gegenwärtigen Abschnitte nur von der Gewichtsbestimmung der Körper, worunter wir ihre Bestimmung in Verbindungen verstehen, die nur eine Basis und eine Säure oder ein Metall und ein Metalloid enthalten, und gehen erst im fünften Abschnitte, uns stützend auf die bis dahin weiter gewonnenen Kenntnisse, zu der Trennung der Körper über. — Wir wollen, wie wir es schon in der qualitativen Analyse gethan, die Säuren des Arsens, ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff halber, bei den Basen abhandeln.

Bei jedem Körper werden wir zwei Punkte zu berücksichtigen haben, nämlich erstens die Art, wie er im isolirten Zustande oder in seinen verschiedenen Verbindungen am zweckmäfsigsten in Lösung gebracht wird, *seine Auflösung*, und zweitens die Methoden, nach welchen er in wägbare Form übergeführt wird, *seine Bestimmung*. Bei der letztern haben wir einmal die

praktische *Ausführung* nebst ihrer Begründung, sodann die *Genauigkeit* der Bestimmungsmethode zu besprechen. Jeder nämlich, der sich nur irgend mit Ausführung quantitativer Analysen beschäftigt, lernt schon in den ersten Tagen, dass die gefundene Menge einer Substanz fast nie absolut genau mit derjenigen übereinstimmt, welche man hätte finden müssen, und dass es Zufall ist, wenn dies einmal eintritt. Man ersieht leicht, dass es wichtig ist, den Grund dieser Thatsache, sowie die Grenzen der Ungenauigkeit bei den einzelnen Methoden kennen zu lernen.

Was zuerst den Grund der Ungenauigkeit anbelangt, so liegt er entweder nur in der Ausführung oder er liegt gleichzeitig in der Methode. Im letztern Falle sagt man, die Methode sei mit einer Fehlerquelle behaftet. — Fragt man, ob denn durch grofse Sorgfalt die Ausführung nicht absolut genau gemacht werden könne, so muss geantwortet werden, dass man sich dem Ziele zwar bedeutend nähern könne, ohne aber im Stande zu sein, es je ganz zu erreichen. — Um sich davon zu überzeugen, darf man sich nur erinnern, dass unsere Gewichte nie absolut genau, unsere Wagen nicht absolut richtig, unsere Reagentien nicht absolut rein sind, dass wir die Wägungen nicht auf den leeren Raum reduciren und dass, auch wenn wir dies thun, nur annähernde Gröfsen als Anhaltspunkte zur Berechnung gegeben sind, — dass sich der Feuchtigkeitszustand der Luft ändert zwischen dem Wägen des leeren und des die Substanz enthaltenden Tiegels, — dass wir das Gewicht einer Filterasche nur annähernd wissen, — dass beim Abdampfen vieler Flüssigkeiten Spuren der gelösten sonst fixen Salze mit verdampfen, dass alles Ausspülen und Auswaschen, desgleichen das Abhalten von Staub etc. nicht absolut ist etc.

Was den zweiten Punkt, die Fehlerquellen der Methoden betrifft, so sind diese meist darin begründet, dass Niederschläge nicht völlig unlöslich, zu glühende Verbindungen nicht völlig feuerbeständig sind, zu trocknende Körper ein wenig verdampfen etc. — Wollte man ganz streng verfahren, so könnte man wohl keine einzige Methode als völlig frei von solchen Mängeln bezeichnen, ist doch selbst der schwefelsaure Baryt nicht ganz unlöslich in Wasser. Wenn wir daher im Folgenden Methoden als von Fehlerquellen frei bezeichnen, so verstehen wir darunter, dass darin nicht die Ursachen erheblicher Unrichtigkeiten begründet sind. —

Bei allen Analysen sind wir demnach von Ursachen der Un-

genauigkeit umgeben. Es ist begreiflich, dass diese sich bald addiren, bald compensiren, und dass hierdurch ein Schwanken zwischen zwei Grenzpunkten entsteht. Diese Punkte pflegt man die Fehlergrenzen einer Methode zu nennen. Bei ihrer Feststellung ist tadellose Arbeit vorausgesetzt, denn die Unrichtigkeiten, welche Folge schlechter Reagentien, falschen Wägens, unvollständigen Auswaschens, Trocknens oder Glühens sind, lassen sich ja einer Berechnung nicht einverleiben.

Die genannten Grenzpunkte liegen, wenn die Methode von Fehlerquellen frei ist, sehr nahe bei einander; so wird man bei Chlorbestimmungen, wenn man sich recht viel Mühe giebt, statt 100 Theilen Chlor jedesmal zwischen 99,9 und 100,1 bekommen können, während man bei weniger guten Methoden auf weit gröfsere Differenzen gefasst sein muss; so wird man bei Strontianbestimmungen mittelst Schwefelsäure leicht statt 100,0 Theilen Strontian nur 99,0 oder noch weniger bekommen. Wir werden auf die Kritik der Methoden in dieser Beziehung unser Augenmerk ganz besonders richten.

Bei den Angaben, welche Genauigkeit bei directen Versuchen erreicht wurde, behalte ich die Bezeichnung bei, welche ich so eben gewählt habe, d. h. ich werde angeben, wieviel statt 100 Theilen, welche hätten gefunden werden müssen, wirklich erhalten worden sind. Ich bemerke ein für allemal, dass die Zahlen sich auf die zu bestimmende Substanz, z. B. Chlor, Stickstoff, Baryt beziehen, nicht auf die Verbindungen, in denen dieselben gewogen wurden, z. B. Chlorsilber, Platinsalmiak, schwefelsauren Baryt, denn nur nach dieser Darstellungsweise wird die Genauigkeit verschiedener Bestimmungsmethoden vergleichbar.

Ehe wir nun zu den einzelnen Körpern übergehen, mache ich noch darauf aufmerksam, dass eine mit der Berechnung übereinstimmende Analyse nicht immer zu der Meinung berechtigt, man habe vortrefflich gearbeitet. Gar häufig ereignet es sich am Anfang, dass man hier etwas verschüttet, dafür an einem andern Orte nicht vollständig auswäscht u. dgl., so dass das Endresultat doch scheinbar ganz richtig ausfällt. — Als Regel kann man feststellen, dass eine Analyse bessere Arbeit beurkundet, wenn sie einen kleinen Verlust zeigt, als wenn sie einen Ueberschuss ergiebt. —

Als ein allgemein anwendbares, gegen falsche Resultate schützendes Mittel verdient endlich noch empfohlen zu werden, dass man nach dem Wägen einer Substanz ihre Eigenschaften

(Farbe, Zustand des Geschmolzenseins, Löslichkeit, Reaction etc.) mit denen vergleicht, welche sie zeigen muss. Da dieselben im vorigen Abschnitte ausführlich besprochen sind, begnüge ich mich hier damit, auf die bezüglichen Paragraphen zu verweisen. — Fälle, in welchen eine im ersten Abschnitt unter den allgemeinen Operationen aufgeführte Verfahrungsweise besondere Berücksichtigung verdient, werde ich dadurch bemerklich machen, dass ich den betreffenden Paragraphen in Parenthese beifüge.

I. Die Gewichtsbestimmung der Basen in Verbindungen, in welchen nur eine Base und eine Säure oder ein Metall und ein Metalloid enthalten ist.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammoniak.

§. 71.

1. Kali.

a. Auflösung.

Das Kali und seine mit den hier in Betracht kommenden unorganischen Säuren gebildeten Salze werden in Wasser gelöst, von welchem sie alle leicht oder ziemlich leicht aufgenommen werden. — Kalisalze mit organischen Säuren werden durch andauerndes Glühen in bedeckten Tiegeln in kohlensaures Kali übergeführt.

b. Bestimmung.

Das Kali wird nach §. 42. entweder als *schwefelsaures* oder *salpetersaures Kali*, als *Chlorkalium* oder *Kaliumplatinchlorid* gewogen. —

Man verwandelt am besten in

1. Schwefelsaures Kali:
Kalisalze mit starken flüchtigen Säuren, z. B. Chlorkalium, Bromkalium, salpetersaures Kali etc.

2. Salpetersaures Kali:
Kaustisches Kali und Verbindungen des Kali's mit schwachen, flüchtigen, durch Salpetersäure nicht zerlegt werdenden Säuren, z. B. kohlensaures Kali (Kalisalze mit organischen Säuren).

3. Chlorkalium:
Im Allgemeinen Kalisalze mit

4. Kaliumplatinchlorid:
Kalisalze mit nicht flüchtigen,

schwachen, flüchtigen, durch Salpetersäure zerlegt werdenden Säuren, z. B. Schwefelkalium; ferner im Besondern schwefelsaures, chromsaures, chlorsaures und kieselsaures Kali.

in Alkohol löslichen Säuren, z. B. phosphorsaures, borsaures Kali.

Will man bei Bestimmung des Kali's im kohlensauren Kali das Aufbrausen vermeiden, wie dies bei in Tiegeln befindlichen geglühten Rückständen von Kalisalzen mit organischen Säuren oft der Fall ist, so bringt man das kohlensaure Salz mit Salmiaklösung zusammen. Die letztere muss etwas im Ueberschuss zugesetzt werden. Man erhält alsdann beim Abdampfen und Glühen Chlorkalium, während das entstandene kohlensaure Ammoniak und der Ueberschuss des Chlorammoniums entweichen. —

Im phosphorsauren und borsauren Kali kann das Kali auch nach Methoden bestimmt werden, welche bei den entsprechenden Natronsalzen angeführt werden sollen. —

Als Kaliumplatinchlorid kann man aufser in den angeführten, das Kali überhaupt in allen Salzen bestimmen, deren Säuren in Alkohol auflöslich sind. Diese Bestimmungsform des Kali's ist ferner deswegen besonders wichtig, weil es die ist, in welcher es vom Natron etc. geschieden wird.

1. *Bestimmung als schwefelsaures Kali.*

Hat man schwefelsaures Kali in wässriger Lösung, so dampft man sie ab, glüht den Rückstand und wägt ihn (§. 22.). Vor dem Glühen muss der Salzrückstand längere Zeit getrocknet werden, die Glühhitze ist sehr allmälig zu steigern, der Tiegel muss wohl bedeckt sein, andernfalls erleidet man durch Decrepitation Verlust. — Ist freie Schwefelsäure zugegen, bekommt man demnach beim Abdampfen doppelt schwefelsaures Kali, so ist der Ueberschuss der Schwefelsäure mit doppelt kohlensaurem Ammoniak hinwegzuschaffen, siehe §. 42. —

Eigenschaften des Rückstandes siehe ebendaselbst. — Die Methode erfordert vorsichtige Ausführung, schliefst aber keine Fehlerquelle ein. —

Um die oben bezeichneten Salze (Chlorkalium etc.) in schwefelsaures Kali zu verwandeln, wird ihre wässrige Lösung mit einer Quantität Schwefelsäure versetzt, welche mehr als hinreicht, um alles Kali zu binden, die Flüssigkeit abgedampft und der Rückstand geglüht. — Bei Brom- und Jodkalium sind

Platingefäfse zu vermeiden. Man erschwere sich die Arbeit nicht durch Zusatz von allzuviel Schwefelsäure.

2. *Bestimmung als salpetersaures Kali.*

Allgemeines Verfahren wie in 1. Das salpetersaure Kali darf nur sehr gelinde erhitzt werden, bis es eben geschmolzen ist, sonst erleidet man in Folge entweichenden Sauerstoffs Verlust. — Eig. des Rückst. §. 42. Die Ausführung der Methode ist leicht, die Resultate sind völlig genau. — Bei dem Ueberführen des kohlensauren Kali's in salpetersaures ist §. 19. zu berücksichtigen.

3. *Bestimmung als Chlorkalium.*

Allgemeines Verfahren wie in 1. Das Chlorkalium muss vor dem Glühen ebenso und aus demselben Grunde wie das schwefelsaure Kali behandelt werden. Es muss in wohlbedeckten Tiegeln und nicht zu stark geglüht werden, sonst erleidet man durch Verdampfung Verlust. Freie Säure erfordert keine besondere Rücksicht. — Eigenschaften des Rückstandes §. 42. Die Methode liefert bei gehöriger Vorsicht ganz genaue Resultate.

Wie die oben besonders angeführten Kaliverbindungen in Chlorkalium übergeführt werden, wird in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren angegeben werden.

4. *Bestimmung als Kaliumplatinchlorid.*

α. Ist eine flüchtige Säure, z. B. Salpetersäure, Essigsäure etc. zugegen, so versetzt man die Lösung mit Salzsäure, fügt Platinchlorid im Ueberschuss zu und verdampft im Wasserbad bis fast zur Trockne. Den Rückstand übergiefst man mit Weingeist von etwa 80 Procent, lässt eine Zeit lang stehen und bringt alsdann das ungelöst bleibende Kaliumplatinchlorid auf ein gewogenes Filter (was mit Hülfe einer mit Weingeist gefüllten Spritzflasche sehr leicht bewerkstelligt werden kann), süfst mit Weingeist aus, trocknet bei 100° und wägt. (§. 29.)

β. Ist eine nicht flüchtige Säure, z. B. Phosphorsäure oder Borsäure zugegen, so bringt man das Salz erst in concentrirte wässrige Lösung, fügt alsdann Salzsäure und Platinchlorid im Ueberschuss zu, versetzt mit einer ziemlichen Menge möglichst starken Alkohols, lässt 24 Stunden stehen, filtrirt alsdann und verfährt wie in *α.* angegeben. — Eig. des Niederschl. §. 42. Die Methode erfordert genaues Einhalten der angeführten Regeln, sie liefert sehr befriedigende Resultate. In der Regel hat man einen unbedeutenden Verlust, weil das Chlorplatinkalium auch in starkem Alkohol nicht absolut unlöslich ist.

§. 72.

2. Natron.

a. Auflösung.

Vom Natron und seinen Salzen gilt ohne Ausnahme das beim Kali (§. 71.) Angeführte.

b. Bestimmung.

Das Natron wird nach §. 43. entweder als *schwefelsaures* oder *salpetersaures Natron*, als *Chlornatrium* oder als *kohlensaures Natron* bestimmt.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsaures Natron, 2. Salpetersaures Natron, 3. Chlornatrium:

Im Allgemeinen die Natronsalze, welche den unter den analogen Kaliverbindungen angeführten Kalisalzen entsprechen.

4. Kohlensaures Natron:

Kaustisches Natron, doppelt kohlensaures Natron und Natronsalze mit organischen Säuren.

Im borsauren Natron bestimmt man das Natron am besten als schwefelsaures Natron (s. §. 102.).

Die Bestimmung des Natrons im phosphorsauren Natron geschieht als Chlornatrium (s. §. 101.).

Natronsalze mit organischen Säuren bestimmt man entweder wie die entsprechenden Kaliverbindungen als Chlormetall oder salpetersaures Salz, oder man wägt sie (was bei Kali weniger gut geht) als kohlensaures Salz. Letztere Methode ist vorzuziehen.

1. *Bestimmung als schwefelsaures Natron.*

Hat man es allein in wässriger Lösung, so dampft man ab, glüht und wägt den Rückstand (§. 22.). Man hat nicht wie bei dem schwefelsauren Kali durch Decrepitation einen Verlust zu befürchten. Freie Schwefelsäure wird wie bei jenem mit Hülfe von kohlensaurem Ammoniak entfernt (§. 43.). Eig. des Rückst. §. 43. — Die Methode ist leicht ausführbar und genau.

2. *Bestimmung als salpetersaures Natron.*

Verfahren wie in 1. Es gilt bei demselben das bei der Bestimmung des salpetersauren Kali's (§. 71.) Angeführte. Eig. des Rückst. §. 43.

3. *Bestimmung als Chlornatrium.*

Verfahren wie in 1. Die bei der Bestimmung des Kali's als

Chlorkalium angeführten Regeln gelten ohne Ausnahme auch hier. Eig. des Rückst. §. 43.

Die Ueberführung des schwefelsauren, chromsauren, chlorsauren und kieselsauren Natrons in Chlornatrium geschieht nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren anzugebenden Methoden.

4. *Bestimmung als kohlensaures Natron.*

Hat man es allein in wässriger Lösung, so dampft man ab, glüht und wägt den Rückstand. Resultate völlig genau. Eig. des Rückst. §. 43.

Will man kaustisches Natron als kohlensaures Natron bestimmen, so versetzt man seine wässrige Lösung mit überschüssigem kohlensaurem Ammoniak, dampft bei gelinder Hitze ab und glüht den Rückstand.

Doppelt kohlensaures Natron führt man in einfach kohlensaures über, indem man es glüht. Die Wärme ist sehr langsam zu steigern, der Tiegel wohl bedeckt zu halten. — Ist das doppelt kohlensaure Natron in Lösung, so kocht man diese längere Zeit in einem schief stehenden Kolben, verdampft alsdann zur Trockne und glüht.

Um das Natron in Salzen mit organischen Säuren als kohlensaures wägen zu können, glüht man dieselben in einem anfangs bedeckten, später offenen Platintiegel. Die Hitze ist sehr allmälig zu steigern. Wenn sich die Masse nicht mehr bläht, stellt man den Tiegel schief, legt den Deckel daran (siehe oben §. 32. Fig. 29.), und giebt eine schwache Rothglühhitze, bis die Kohle möglichst verbrannt ist. Alsdann erwärmt man den Inhalt des Tiegels mit Wasser, filtrirt die ungelöst bleibende Kohle ab, wäscht sie vollständig aus, verdampft das Filtrat sammt den Waschwassern zur Trockne und glüht den Rückstand. — Beträgt die Quantität der Kohle nur sehr wenig (einige Milligramme), so kann man auch den Tiegel mit seinem Inhalt nach dem Glühen wägen, die Kohle auf einem kleinen gewogenen Filter sammeln, mit diesem trocknen, ihr Gewicht bestimmen und von dem erst erhaltenen (kohlensaures Natron + Kohle) abziehen. — Beide Methoden liefern bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. Ein directer Versuch (No. 47), auf die letzte Weise ausgeführt, gab 99,7 statt 100. Beträgt die Kohle mehr als 10—20 Milligramme, so sind die Fehler, welche man beim Wägen derselben macht, zu bedeutend, daher man in solchen Fällen der ersten Methode den Vorzug giebt.

§. 73.

3. Ammoniak.

a. Auflösung.

Das Ammoniak, sowie alle seine Salze mit hier in Betracht kommenden Säuren, können in Wasser gelöst werden; es ist jedoch, wie aus dem unten Stehenden zu ersehen, nicht bei allen Bestimmungsmethoden nothwendig, die Ammoniaksalze erst in Lösung zu bringen.

b. Bestimmung.

Das Ammoniak wird nach §. 44. entweder als *Chlorammonium* oder als *Ammoniumplatinchlorid* gewogen. In letztere Form kann man es entweder direct oder indirect bringen. — Zuweilen wird das Ammoniak auch aus dem Volum des Stickstoffs bestimmt.

Man verwandelt zweckmäfsig in

1. Chlorammonium:
Kaustisches Ammoniak und Ammoniaksalze mit schwachen flüchtigen Säuren, z. B. kohlensaures Ammoniak, Schwefelammonium etc.

2. Ammoniumplatinchlorid:

a) *direct:*
Ammoniaksalze, welche in Alkohol lösliche Säuren enthalten, z. B. schwefelsaures, phosphorsaures Ammoniak etc.

b) *indirect:*
Ammoniaksalze, welche in Alkohol unlösliche Säuren enthalten oder solche, welche ihn zersetzen, z. B. chromsaures Ammoniak.

Durch Ueberführung in Ammoniumplatinchlorid auf indirectem Wege kann aufser in den genannten auch in allen anderen Ammoniaksalzen das Ammoniak bestimmt werden. —

Ebenso kann man in allen Ammoniakverbindungen den Gehalt an Ammoniak aus dem Volum des Stickstoffs finden. —

1. *Bestimmung als Chlorammonium.*

Hat man Chlorammonium in wässriger Lösung, so verdampft man im Wasserbad und trocknet den Rückstand bei 100°, bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt (§. 22.). Die Methode giebt sehr genaue Resultate. Das vermeintliche Verdampfen des Salmiaks ist höchst unbedeutend. Der directe Versuch (No. 10) ergab 99,94 statt 100. Das Nähere siehe bei den Details des Versuchs. — Gegenwart von freier Salzsäure verändert an dem Verfahren

nichts, daher man zur Bestimmung von kaustischem Ammoniak dasselbe vor dem Abdampfen nur mit Salzsäure zu übersättigen braucht. Hat man mit kohlensaurem Ammoniak zu thun, so verfährt man in gleicher Weise, nimmt jedoch das Uebersättigen sowohl, wie auch das anfängliche Abdampfen in einem schief stehenden Kolben vor (§. 22.). Bei der Analyse von Schwefelammonium verfährt man gerade so, nur filtrirt man nach dem Entweichen des Schwefelwasserstoffs etwa ausgeschiedenen Schwefel ab, ehe man zur Trockne verdampft.

2. *Bestimmung als Ammoniumplatinchlorid.*

α. Directe Bestimmung.

Man verfährt genau wie oben bei der Bestimmung des Kali's als Kaliumplatinchlorid (§. 71.) und zwar bei Salzen mit flüchtigen Säuren nach α, bei solchen mit nicht flüchtigen Säuren nach β.

Die Methode giebt genaue Resultate. Zur Controle kann man das Filter mit dem Platinsalmiak glühen und das Ammoniak noch einmal aus dem rückbleibenden Platin berechnen. Die Resultate müssen übereinstimmen. Das Glühen muss in einem bedeckten Tiegel und bei sehr allmälig gesteigerter Hitze geschehen. Am besten ist es, den Niederschlag im Filter eingewickelt bei aufgelegtem Tiegeldeckel lange Zeit mäfsig zu erhitzen, darauf bei geöffnetem Deckel und schief gelegtem Tiegel die Filterkohle bei allmälig gesteigerter Hitze zu verbrennen (H. Rose). — Ist der Platinsalmiak rein, wie schon aus seiner Farbe und Beschaffenheit zu ersehen, so kann diese Controle erspart werden. Erhitzt man nicht ganz behutsam, so erhält man bei der Bestimmung aus dem Platin einen kleinen Verlust, veranlasst durch mit den Salmiakdämpfen weggerissenen Platinsalmiak.

β. Indirecte Bestimmung.

Dieselbe wird genau in derselben Weise ausgeführt, wie die Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen. Da wir den Methoden der organischen Elementaranalyse einen besondern Abschnitt widmen werden, so verweisen wir auf denselben, siehe §. 149.

3. *Bestimmung des Ammoniaks aus dem Volum des Stickgases.*

Von dieser Methode gilt das Nämliche, was wir so eben bei 2 β. angeführt haben. Wir verweisen daher auf §§. 147. 148.

Zweite Gruppe der Basen.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

§. 74.

1. Baryt.

a. Auflösung.

Der kaustische Baryt, sowie viele Barytsalze, sind in Wasser löslich. Die darin unlöslichen werden, mit Ausnahme des schwefelsauren Baryts, von verdünnter Salzsäure leicht aufgenommen. An Schwefelsäure gebundenen Baryt bringt man in Auflösung, indem man die Verbindung mit kohlensaurem Natron-Kali schmilzt etc. s. §. 100.

b. Bestimmung.

Der Baryt wird nach §. 45. entweder als *schwefelsaurer* oder *kohlensaurer Baryt*, selten (nur bei Trennung vom Strontian s. §. 117.) als *Kieselfluorbaryum* bestimmt.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsauren Baryt:

a. *durch Fällung*: Alle Barytverbindungen ohne Ausnahme.

b. *durch Abdampfen*: Alle Barytverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern kein nicht-flüchtiger anderweitiger Körper zugegen ist.

2. Kohlensauren Baryt:

α. Alle in Wasser löslichen Barytverbindungen.

β. Barytsalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmung als schwefelsaurer Baryt durch Fällung wird bei weitem am häufigsten angewendet, zumal auch zur Abscheidung des Baryts von anderen Basen diese Methode die geeignetste ist. Die Bestimmung durch Abdampfen ist, sofern man nicht zum Abdampfen gröfserer Mengen Flüssigkeit genöthigt ist, wo sie angeht, sehr genau und bequem. — Als kohlensauren Baryt bestimmt man auf nassem Wege den Baryt meist nur dann, wenn man ihn aus irgend einem Grunde nicht als schwefelsauren niederschlagen kann oder will.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Baryt.*

a. Durch Fällung.

Man setzt zu der auf 100° erwärmten, mäfsig verdünnten, in

einem Becherglase befindlichen wässrigen oder salzsauren Lösung der betreffenden Barytverbindung verdünnte Schwefelsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht, rührt mit einem Glasstäbchen um, spült dasselbe sogleich mit etwas Wasser in das Becherglas ab, bedeckt dieses und lässt es so lange (12 Stunden etwa) ruhig stehen, bis sich der gefällte schwefelsaure Baryt vollkommen abgesetzt hat und die überstehende Flüssigkeit ganz klar geworden ist. Man giefst dieselbe alsdann auf einmal in ein anderes Becherglas so weit als möglich, jedoch in der Weise ab, dass von dem Niederschlage nichts mitgerissen wird. — Ist die abgegossene Flüssigkeit absolut klar und ganz frei von kleinen Theilchen des Niederschlages, so kann sie weggegossen werden, im andern Falle (in der Regel) giefst man sie durch ein passendes Filter. Wenn die Flüssigkeit vollkommen abgelaufen ist, rührt man den in dem ersten Becherglase zurückgebliebenen Niederschlag mit wenig heifser, mäfsig verdünnter Salmiaklösung an und bringt ihn auf das bereits angewendete, oder (falls die abgegossene Flüssigkeit weggeschüttet worden) überhaupt auf ein kleines angenässtes Filter, lässt vollständig abtropfen, giebt in das Becherglas wiederum etwas heifse Salmiaklösung und spült mit Hülfe eines Glasstäbchens eine weitere Portion des Niederschlages auf das Filter u. s. w. Man beobachtet dabei stets die Vorsicht, nicht eher eine neue Portion aufzugiefsen, als bis die Flüssigkeit vom Filter vollständig abgetropft ist. — Kleine am Glase fester haftende Theilchen nimmt man mit einer Federfahne weg (§. 26.). — Wenn das Filtrirpapier nur einigermafsen gut ist, gelingt es auf diese Art immer, den Niederschlag von der Flüssigkeit vollständig zu trennen. Bei abweichendem Verfahren geht letztere meist trübe durch's Filtrum. — Den Niederschlag wäscht man zuerst mit verdünnter warmer Salmiaklösung, zuletzt mit heifsem Wasser so lange aus, bis die ablaufende Flüssigkeit mit Chlorbaryum keine Trübung mehr giebt. Alsdann trocknet man ihn und verfährt nach der §. 31. angegebenen Methode.

b. Durch Abdampfen.

Man dampft in einer gewogenen Platinschale die ganze Flüssigkeit nach Zusatz von überschüssiger Schwefelsäure im Wasserbad ein, verjagt den Ueberschuss der Schwefelsäure im Luft- oder Oel-Bade und glüht den Rückstand. Bei diesem Verfahren vermeide man einen grofsen Ueberschuss von Schwefelsäure und sehe darauf, dass sie absolut rein sei.

Die Eigenschaften des schwefelsauren Baryts siehe §. 45.

— Beide Methoden geben bei sorgfältiger Ausführung fast absolut genaue Resultate.

2. *Bestimmung als kohlensaurer Baryt.*

a. In Lösungen.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche mäfsig verdünnte Lösung des Barytsalzes mit Ammoniak, fügt kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss hinzu, stellt das Ganze einige Stunden an einen mäfsig warmen Ort, filtrirt alsdann, wäscht den Niederschlag mit Wasser aus, dem man etwas Ammoniak zugesetzt hat, trocknet und glüht (§. 31.). Eigenschaften des Niederschlages §. 45. Diese Methode giebt einen kleinen, jedoch kaum nennenswerthen Verlust, weil der kohlensaure Baryt nicht absolut unlöslich ist; sie ist jedoch angenehmer und fördernder in der Ausführung, als die Bestimmung durch Fällung mit Schwefelsäure. Der directe Versuch No. 48 ergab 99,79 statt 100,00.

b. In Salzen mit organischen Säuren.

Man erhitzt dieselben langsam in einem bedeckten Platintiegel, bis keine Dämpfe mehr entweichen, stellt alsdann den Tiegel schief, legt den Deckel daran (§. 32.), glüht, bis alle Kohle verbrannt und der Rückstand völlig weifs geworden ist, befeuchtet alsdann den Rückstand mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak, lässt verdunsten, glüht gelinde und wägt. Man erhält auf diese Art ganz befriedigende Resultate. Der directe Versuch No. 49 ergab 99,61 statt 100,00. Der Verlust, den man bei diesen Bestimmungen ziemlich constant beobachtet, rührt daher, dass bei dem Glühen Spuren des Salzes mitgerissen werden. Er ist um so geringer, je langsamer man anfangs erhitzt. — Unterlässt man das Befeuchten mit kohlensaurem Ammoniak, so hat man einen weitern Verlust, weil durch das Glühen des kohlensauren Baryts mit Kohle etwas kaustischer Baryt entsteht, während Kohlenoxydgas entweicht.

§. 75.

2. Strontian.

a. Auflösung.

Vom Strontian und seinen Verbindungen gilt genau das beim Baryt §. 74. Angeführte.

b. Bestimmung.

Der Strontian wird nach §. 46. entweder als *schwefelsaurer* oder als *kohlensaurer Strontian* bestimmt.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelsauren Strontian:

a. *Durch Fällung*: Alle Strontianverbindungen ohne Ausnahme.

b. *Durch Abdampfen*: Alle Strontiansalze mit flüchtigen Säuren, sofern keine nichtflüchtige Substanz zugegen ist.

2. Kohlensauren Strontian:

α. Alle in Wasser löslichen Strontianverbindungen.

β. Strontiansalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmung des Strontians als schwefelsaures Salz durch Fällung giebt nur in den Fällen völlig genaue Resultate, in welchen die Flüssigkeit, aus der der schwefelsaure Strontian niedergeschlagen werden soll, ohne Nachtheil mit Alkohol versetzt werden kann. Geht weder dies, noch eine Bestimmung durch Abdampfen mit Schwefelsäure an, und ist die Wahl freigelassen, so ist die Bestimmung als kohlensaurer Strontian vorzuziehen.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Strontian.*

a. Durch Fällung.

Man setzt zu der in einem Becherglase befindlichen Strontianlösung, welche nicht zu verdünnt sein darf, verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, fügt alsdann eine der vorhandenen Flüssigkeit wenigstens gleiche Menge Alkohol hinzu, lässt einige Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit schwachem Weingeist aus, trocknet und glüht (§. 31.).

Verhindern die Umstände die Anwendung des Weingeistes, so trägt man Sorge, die Flüssigkeit in ziemlich concentrirtem Zustande zu fällen, lässt zwölf Stunden in der Kälte stehen, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit kaltem Wasser aus, bis das Ablaufende keinen merklichen Rückstand mehr hinterlässt und nicht mehr sauer reagirt. Bleibt noch freie Schwefelsäure am Filter, so wird dieses beim Trocknen schwarz und zerfällt. Wäscht man hingegen zu lange aus, so vermehrt man den Verlust.

Der Niederschlag darf erst nach sehr gutem Austrocknen geglüht werden, sonst werden sehr leicht feine Theilchen beim Glühen emporgerissen. Man trägt ferner Sorge, von dem Niederschlage möglichst wenig an dem auf dem Tiegeldeckel zu verbrennenden Filter zu lassen, sonst erleidet man bei dieser Ope-

ration einen Verlust, wie man daraus deutlich erkennt, dass alsdann das Filter mit carminrother Flamme verbrennt.

Die Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 46. Bei Zusatz von Alkohol und richtiger Einhaltung der angeführten Regeln fallen die Resultate sehr genau aus; beim Fällen aus wässriger Lösung erleidet man Verlust, weil ein Theil des schwefelsauren Strontians alsdann in Lösung bleibt. Die directen Versuche sub Nr. 50. lieferten, auf letztere Art angestellt, 98,12 und 98,02 statt 100,00. — Bringt man jedoch, gestützt auf die Kenntniss der Löslichkeit des shwefelsauren Strontians in saurem und reinem Wasser, eine Correction an, indem man Filtrat und Waschwasser wägt oder misst, so lässt sich vollkommen genügende Genauigkeit erreichen. Der directe Versuch Nr. 51, aus dem das Einzelne der Correction zu ersehen ist, gab 99,77 statt 100,00.

b. Durch Abdampfen.

Verfahren und Genauigkeit wie bei Baryt (§. 74. 1. b.) angegeben.

2. *Bestimmung als kohlensaurer Strontian.*

a. In Lösungen.

Man verfährt genau so, wie bei der Fällung des Baryts als kohlensaurer Baryt (§. 74. 2. a.) erwähnt wurde. Eigenschaften des Niederschlages §. 46. — Diese Methode giebt recht genaue Resultate, wenigstens weit genauere, als die Bestimmung des Strontians mit Schwefelsäure in wässriger Lösung ohne Correction, indem der kohlensaure Strontian in Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammoniak enthält, so gut wie unlöslich ist. Der directe Versuch Nr. 52 ergab 99,82 anstatt 100,00.

b. In Salzen mit organischen Säuren.

Man verfährt genau nach der beim Baryt (§. 74. 2. b.) angegebenen Weise. Auch das in Bezug auf die Genauigkeit dort Angeführte gilt hier.

§. 76.

3. Kalk.

a. Auflösung.

Vom Kalk und seinen Verbindungen gilt das beim Baryt (§. 74.) Angeführte. Fluorcalcium verwandelt man durch Behandeln mit Schwefelsäure in schwefelsauren Kalk und zerlegt diesen, wenn nöthig, weiter durch Schmelzen mit kohlensaurem Alkali.

b. Bestimmung.

Der Kalk wird nach §. 47. entweder als *schwefelsaurer* oder als *kohlensaurer Kalk* gewogen. In erstere Form kann man ihn sowohl durch Abdampfen, als auch durch Präcipitation bringen; in letztere, indem man ihn als oxalsauren, oder geradezu als kohlensauren Kalk fällt, oder durch Glühen.

Man kann verwandeln in:

1. Schwefelsauren Kalk:

a. *durch Fällung:*
Alle Kalksalze, deren Säuren in Alkohol löslich sind, sofern keine anderweitigen in Alkohol unlöslichen Substanzen zugegen sind.

b. *durch Abdampfen:*
Alle Kalksalze, deren Säuren flüchtig sind, sofern kein nichtflüchtiger Stoff zugegen ist.

2. Kohlensauren Kalk:

a. *durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak:*
Alle in Wasser löslichen Kalksalze.

b. *durch Fällung mit oxalsaurem Ammoniak:*
Alle in Wasser oder Salzsäure löslichen Kalksalze ohne Ausnahme.

c. durch Glühen:
Kalksalze mit organischen Säuren.

Von diesen Methoden wendet man die sub 2. b. am häufigsten an. Sie giebt nebst der sub 1. b. die genauesten Resultate. Die sub 1. a. wendet man in der Regel nur bei Scheidungen des Kalks von anderen Basen, die sub 2. a. meist nur dann an, wenn es sich darum handelt, Kalk zusammen mit anderen alkalischen Erden von den Alkalien zu trennen.

1. *Bestimmung als schwefelsaurer Kalk.*

a. Durch Fällung.

Man setzt zu der in einem Becherglase befindlichen Kalklösung verdünnte Schwefelsäure im Ueberschuss, fügt alsdann 2 Raumtheile Alkohol zu, lässt einige Stunden stehen, filtrirt, wäscht mit Weingeist vollständig aus, trocknet und glüht (§. 31.). — Eigenschaften des Niederschlages §. 47. — Bei genauer Befolgung der gegebenen Vorschriften fällt das Resultat nur um eine Kleinigkeit zu gering aus. Der directe Versuch Nr. 53 ergab 99,64 statt 100,00.

b. Durch Abdampfen.

Man verfährt wie unter gleichen Umständen beim Baryt (§. 74. 1. b.).

2. *Bestimmung als kohlensaurer Kalk.*

a. Durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak.

Man verfährt nach der beim Baryt angegebenen Methode (§. 74. 2. a.), und trägt Sorge, den Niederschlag nur ganz gelinde, aber einige Zeit hindurch, zu glühen. Eigenschaften des Niederschlages §. 47. Die Methode giebt, richtig ausgeführt, einen kaum nennenswerthen Verlust.

Wäscht man nicht mit ammoniakhaltigem, sondern mit reinem Wasser, so ist derselbe nicht unbeträchtlich. Der directe Versuch Nr. 54 ergab, auf letztere Art ausgeführt, 99,17 statt 100,0.

b. Durch Fällung mit oxalsaurem Ammoniak.

α. Man hat ein in Wasser lösliches Kalksalz.

Man setzt der in einem Becherglase befindlichen heifsen Lösung kleesaures Ammoniak im Ueberschuss, alsdann etwas Ammoniak zu, so dass die Flüssigkeit nach letzterem riecht, bedeckt das Glas und stellt es an einen warmen Ort, bis sich der Niederschlag vollständig abgesetzt hat. Man bringt alsdann denselben genau nach der bei dem schwefelsauren Baryt (§. 74. 1. a.) beschriebenen Weise auf ein Filter. Anstatt der dort vorgeschriebenen Salmiaklösung wendet man heifses Wasser an. Sollten am Glase Theilchen des Niederschlages so fest haften, dass sie auf mechanische Weise nicht wegzubringen sind, so löst man sie in einigen Tropfen sehr verdünnter Salzsäure, fällt die Lösung in einem kleinen Gefäfs mit Ammoniak und fügt den entstandenen Niederschlag zum ersten. — Wendet man beim Filtriren die angegebenen Vorsichtsmafsregeln nicht an, so geht die Flüsssigkeit meist trüb durch's Filter. — Nach dem Auswaschen trocknet man das Filter im Trichter, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel und verbrennt alsdann das Filter, an dem man so wenig wie möglich von dem Niederschlage gelassen hat, auf dem Deckel desselben. Man legt nunmehr den Tiegeldeckel verkehrt auf den Tiegel, damit die Filterasche nicht zu dem Niederschlage komme, und erhitzt den Tiegel am Anfange ganz gelinde, alsdann etwas stärker, bis der Boden desselben schwach roth glüht. Bei dieser Temperatur erhält man ihn 10 bis 15 Minuten, lässt erkalten und wägt. Nach dem Wägen befeuchtet man den Inhalt des Tiegels, welcher weifs sein muss und kaum einen Stich in's Graue zeigen darf, mit etwas Wasser und

prüft dieses nach einiger Zeit mit einem sehr kleinen Streifchen Curcumapapier. Wird dasselbe braun (ein Zeichen, dass man zu stark erhitzt hat), so spült man das Papierchen mit ein wenig Wasser in den Tiegel ab, wirft ein Stückchen reines kohlensaures Ammoniak hinein, verdampft (am besten im Wasserbade) zur Trockne, glüht ganz gelinde, wägt und betrachtet das so gewonnene Resultat, welches um ein Geringes höher ausfällt als das erste, als gültig. — Ich bemerke ausdrücklich, dass man sich durch genaues Einhalten der oben in Bezug auf die Art des Glühens gegebenen Regeln des unangenehmen Abdampfens mit kohlensaurem Ammoniak immer überheben kann. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 47. Diese Methode giebt fast absolut genaue Resultate. Der directe Versuch Nr. 55 ergab 99,99 statt 100,00.

Manche Chemiker pflegen den oxalsauren Kalk nicht durch Glühen in kohlensauren Kalk zu verwandeln, sondern ihn auf einem gewogenen Filter zu sammeln und bei 100° getrocknet zu wägen. Der auf diese Art erhaltene Niederschlag ist nicht, wie oft angenommen wird, CaO, C_2O_3, sondern $CaO, C_2O_3 + aq.$ und muss daher als solcher in Rechnung gebracht werden. Diese Methode ist umständlicher und weniger genau, als die erst angeführte. Der directe Versuch Nr. 56 ergab 100,45 anstatt 100,00.

β. Man hat ein in Wasser unlösliches Kalksalz.

Man löst dasselbe in verdünnter Salzsäure. Ist die Säure der Art, dass sie hierbei entweicht, wie z. B. Kohlensäure, oder dass sie durch Abdampfen entfernt werden kann, wie z. B. Kieselsäure, so verfährt man nach Entfernung der Säure nach *α*; ist dies nicht der Fall, wie z. B. bei Phosphorsäure, so fällt man den Kalk in folgender Weise aus der sauren Lösung. Man stumpft die vorhandene freie Säure so lange mit Ammoniak ab, bis ein Niederschlag zu entstehen anfängt, löst diesen wieder durch einen Tropfen Salzsäure, fügt einen Ueberschuss von oxalsaurem Ammoniak und endlich essigsaures Kali zu, lässt absitzen und verfährt im Uebrigen nach *α*. Die vorhandene freie Salzsäure wird auf diese Weise an die Basen des essigsauren Kali's und oxalsauren Ammoniaks gebunden und deren Säuren, welche den kleesauren Kalk kaum lösen, dafür in entsprechender Menge in Freiheit gesetzt. Man erleidet auf diese Art nur einen sehr geringen Verlust. Der directe Versuch Nr. 57 gab, auf die genannte Weise angestellt, 99,78 statt 100,00.

c. Durch Glühen.

Man verfährt genau nach der beim Baryt (§. 74. 2. b.) angegebenen Weise und trägt Sorge, dass man den Rückstand nach dem Abdampfen mit kohlensaurem Ammoniak (welches man zweckmäfsig zweimal vornimmt) nur ganz gelinde glüht. Das in Bezug auf Genauigkeit beim Baryt Erwähnte gilt auch hier.

§. 77.

4. Magnesia.

a. Auflösung.

Von den Magnesiaverbindungen lösen sich viele in Wasser; die darin unlöslichen werden (mit Ausnahme einiger Silicate) von Salzsäure aufgenommen.

b. Bestimmung.

Die Magnesia wird nach §. 48. entweder als *schwefelsaure*, als *pyrophosphorsaure* oder als *reine Magnesia* bestimmt.

Man kann verwandeln in:

1. Schwefelsaure Magnesia:

a) direct: Alle Magnesiaverbindungen mit flüchtigen Säuren, sofern keine sonstige nichtflüchtige Substanz zugegen ist.

b) indirect: Alle in Wasser löslichen Magnesiaverbindungen und solche darin unlösliche, welche sich unter Abscheidung ihrer Säure in Salzsäure lösen (im Falle keine Ammoniaksalze zugegen sind).

2. Pyrophosphorsaure Magnesia:
   Alle Magnesiaverbindungen ohne Ausnahme.

3. Reine Magnesia:
   a. Magnesiasalze mit organischen Säuren, oder mit leicht flüchtigen unorganischen Sauerstoffsäuren.
   b. Chlormagnesium und die Magnesiaverbindungen, welche sich in dieses verwandeln lassen.

Die directe Bestimmung als schwefelsaure Magnesia ist, wo sie angeht, die beste. — Die indirecte Bestimmung dient nur bei einigen Trennungen und wird wo möglich vermieden. — Die Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia ist am häufigsten in Gebrauch, namentlich auch bei Scheidung der Magnesia von anderen Basen. Wir werden unten sehen, dass diese Methode ohne allen Grund als ungenau bezeichnet worden ist. — Die Bestim-

mung der Magnesia als reine Magnesia aus dem Chlormagnesium wendet man in der Regel nur zur Trennung der Magnesia von den fixen Alkalien an. — Verbindungen der Magnesia mit Phosphorsäure werden nach. §. 101. analysirt.

1. *Bestimmung als schwefelsaure Magnesia.*

a. Directe.

Man setzt zu der Lösung verdünnte reine Schwefelsäure in solcher Menge, dass sie mehr als hinreichend ist, die vorhandene Magnesia zu binden, verdampft im Wasserbad in einer gewogenen Platinschale zur Trockne, erhitzt vorsichtig nach Auflegung des Deckels im Luft- oder Sandbade, bis die überschüssige Schwefelsäure entwichen, bringt zuletzt über der Lampe eine Zeit lang zum gelinden Glühen, lässt erkalten und wägt. Sollten beim Erhitzen im Sandbade keine Schwefelsäuredämpfe entweichen, ein Zeichen, dass man nicht genug zugesetzt hat, so lässt man erkalten und fügt eine neue Portion hinzu. — Man erschwere sich die Arbeit nicht durch Zusatz von allzuviel Schwefelsäure, trage Sorge, den Rückstand nicht allzu heftig zu glühen und wäge ihn rasch. — Eigenschaften des Rückstandes §. 48. Resultate sehr genau.

b. Indirecte.

Man setzt zu der in einem Kolben befindlichen, auf 100° erhitzten Magnesialösung klares gesättigtes Barytwasser im Ueberschuss, erhält eine Zeit lang bei einer dem Kochpunkte nahen Temperatur, filtrirt ab, wäscht mit kochendem Wasser vollkommen aus, löst den Niederschlag auf dem Filter mit warmer, etwas verdünnter Salzsäure, wäscht letzteres sorgfältig aus und verfährt alsdann nach a. Sollte sich beim Zusatze der Schwefelsäure ein Niederschlag von schwefelsaurem Baryt bilden (ein Zeichen, dass man die Kohlensäure der Luft bei der Operation nicht hinlänglich von dem Barytwasser abgeschlossen hatte), so kann man entweder absitzen lassen, filtriren und das Filtrat eindampfen, — oder man dampft geradezu ein, wägt, löst in Wasser, filtrirt den ungelöst bleibenden schwefelsauren Baryt ab, bestimmt sein Gewicht (§. 74. 1. a.) und zieht dieses von dem erst erhaltenen ab. — Man erhält ein um ein Geringes zu niedriges Resultat, indem das Magnesiahydrat in Wasser nicht ganz unlöslich ist. Aufserdem ist die Methode ein wenig zu complicirt, um ganz genaue Resultate zu versprechen. (Vergl. hierzu §. 116. a.)

2. *Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia.*

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Magnesia-

lösung mit Salmiak und fügt Ammoniak in einigem Ueberschuss zu. (Sollte hierdurch, aus Mangel an Salmiak, ein Niederschlag entstehen, so fügt man von diesem Salze noch so viel hinzu, dass er wieder verschwindet.) Alsdann vermischt man die Flüssigkeit mit einer Lösung von phosphorsaurem Natron im Ueberschuss, rührt in der Weise um, dass man mit dem Glasstäbchen die Wandungen des Glases nicht berührt (weil sich sonst an den geriebenen Stellen Theile des Niederschlages so fest anlegen, dass sie schwierig zu entfernen sind) und lässt 12 Stunden stehen. Man filtrirt nunmehr ab, bringt den Niederschlag auf das Filter und spült die letzten Partikelchen desselben mittelst einer kleinen Federfahne mit einem Theile der abfiltrirten Flüssigkeit auf das Filter. Nach vollständigem Abtropfen giefst man das Filter mit Wasser, dem man $\frac{1}{8}$ Ammoniakflüssigkeit zugesetzt hat, voll, lässt wieder ganz ablaufen und wiederholt diese Operation noch vier- oder fünfmal oder überhaupt so lange, bis ein Tropfen der ablaufenden Flüssigkeit auf Platinblech nicht den geringsten Rückstand mehr hinterlässt. Man trocknet vollständig, bringt den Niederschlag in einen Platintiegel (§. 31.) und erhitzt ihn, bei aufgelegtem Deckel, anfangs längere Zeit ganz gelinde, zuletzt zum heftigen Glühen. Das Filter, welches man möglichst vollständig von dem Niederschlage befreit, verbrennt man in Parzellen auf dem Tiegeldeckel. Diese Operation erfordert Geduld, indem das Filter schwer verbrennt. Man kann die Einäscherung durch Aufdrücken der verkohlten Theile auf den glühenden Deckel mittelst eines kleinen Platinspatels sehr beschleunigen. Man deckt zuletzt den Deckel auf den Tiegel, glüht nochmals, lässt erkalten und wägt. —

Natur und Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 48. Die Methode giebt, bei genauer Befolgung obiger Regeln, höchst genaue Resultate. Man hüte sich vor zu kurzem, wie auch vor allzulangem Auswaschen und vergesse nie, dem Waschwasser Ammoniak zuzufügen.

Die directen Versuche Nr. 58. a. und b. ergaben 100, 14 und 100,03 statt 100,00.

2. *Bestimmung als reine Magnesia.*

a. In Magnesiasalzen mit organischen Säuren.

Man erhitzt das Salz in einem verschlossenen Platintiegel anfangs ganz gelinde, allmälig stärker, bis keine brenzlichen Producte mehr entweichen, nimmt alsdann den Deckel ab, legt ihn an den schief gestellten Tiegel (§. 32.) und glüht, bis der Rück-

stand völlig weifs geworden. — Eigenschaften des Rückstandes §. 48. Die Methode giebt um so genauere Resultate, je langsamer man von Anfang erhitzt. In der Regel erhält man ein Geringes zu wenig, weil mit den brenzlichen Producten Spuren des Salzes entweichen. Der directe Versuch Nr. 59 ergab 99,36 statt 100,00. Magnesiasalze mit leicht flüchtigen Sauerstoffsäuren (Kohlensäure, Salpetersäure) lassen sich in ähnlicher Art durch blofses Glühen in Magnesia überführen.

b. Aus Chlormagnesium.

Man versetzt die eingeengte, in einem Porzellantiegel befindliche Lösung mit reinem Quecksilberoxyd in solcher Menge, dass dessen Sauerstoff mehr als hinreichend ist, alles vorhandene Chlormagnesium in Magnesiá zu verwandeln, dampft im Wasserbade ab, trocknet scharf, bedeckt den Tiegel und glüht bei gesteigerter Hitze, bis das entstandene Quecksilberchlorid, sowie der Ueberschuss des Quecksilberoxyds, entfernt ist. (Man hüte sich, die beim Glühen entweichenden Dämpfe einzuathmen.) Im Rückstande bleibt Magnesia, welche entweder geradezu im Tiegel gewogen werden kann, oder welche man, sofern es sich um Scheidung von Alkalien handelt, auf einem Filter sammelt, mit heifsem Wasser auswäscht, trocknet und glüht (§. 31.).

Dritte Gruppe der Basen.

Thonerde, Chromoxyd.

§. 78.

1. Thonerde.

a. Auflösung.

Die Thonerdeverbindungen, welche sich nicht in Wasser lösen, werden fast ohne Ausnahme von Salzsäure aufgenommen. In der Natur vorkommende krystallisirte Thonerde (Sapphir, Rubin, Korund), wie auch künstlich dargestellte nach heftigem Glühen, nicht minder viele natürlich vorkommende Thonerdeverbindungen müssen durch Glühen mit kohlensaurem Natron, kaustischem Kali oder Barythydrat zur Lösung in Salzsäure vorbereitet werden. Manche Thonerdeverbindungen schliefst man zweckmäfsiger mit saurem schwefelsaurem Kali auf, vergl. §. 20. γ.

b. Bestimmung.

Die Thonerde wird nach §. 49. nur in einer einzigen Form gewogen, nämlich als reine Thonerde. — In diese Form bringt

man sie entweder durch Fällung als Hydrat und Glühen, oder durch blofses Glühen.

Man kann verwandeln in

Reine Thonerde:

a) durch Fällung:

Alle in Wasser löslichen Thonerdeverbindungen, sowie diejenigen unlöslichen, bei deren Lösung in Salzsäure ihre Säure entfernt wird.

b) durch Glühen:

α. Alle Thonerdesalze mit leichtflüchtigen Säuren (salzsaure, salpetersaure Thonerde etc.).

β. Alle Thonerdesalze mit organischen Säuren.

Die Bestimmungsarten b., α. und β. können nur dann angewendet werden, wenn keine sonstigen fixen Substanzen vorhanden sind. In den Verbindungen der Thonerde mit Phosphorsäure, Borsäure, Kieselsäure und Chromsäure bestimmt man die Thonerde nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den entsprechenden Säuren angegebenen Methoden.

Bestimmung als reine Thonerde.

a. Durch Fällung.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche, mäfsig verdünnte Lösung mit ziemlich viel Salmiak, fügt Ammoniak im geringen Ueberschuss zu, erwärmt eine Zeit lang, filtrirt, wäscht mit heifsem Wasser aus, trocknet lange und sehr gut, glüht (§. 32.) und wägt. Beim Glühen giebt man am Anfange ganz gelindes Feuer und hält den Tiegel wohl bedeckt, sonst erleidet man leicht durch Umherspritzen, veranlasst durch nicht völlig trockne Beschaffenheit des gummiartigen Thonerdehydrats, Verlust. — War die Lösung eine schwefelsaure, so muss der ausgewaschene Niederschlag in Salzsäure gelöst, mit Ammoniak wieder gefällt und erst dann gewogen werden. — Verfährt man nicht also, so bleibt der Niederschlag auch beim stärksten Glühen schwefelsäurehaltig. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes siehe §. 49. Die Methode giebt bei Befolgung der gegebenen Regeln sehr genaue Resultate. Wendet man hingegen, namentlich wenn weder Salmiak zugefügt worden, noch überhaupt Ammoniaksalze zugegen sind, einen bedeutenden Ueberschuss von Ammoniak an, so kann man unter Umständen sehr beträchtlichen Verlust erleiden.

b. Durch Glühen.

α. Man hat Thonerdeverbindungen mit flüchtigen Säuren.

Man verdampft, sofern sie in Lösung sind, diese im Wasserbade und bringt den Rückstand oder, im Falle man ein festes Salz hat,

geradezu dieses in einen Platintiegel und glüht bei anfangs gelinder, allmälig auf's Höchste gesteigerter Hitze, bis der Tiegel nicht mehr an Gewicht abnimmt. Eigenschaften des Rückstandes §. 49. Man sehe wohl darauf, dass derselbe rein sei. Fehlerquellen keine.

β. Man hat ein Thonerdesalz mit einer organischen Säure. Verfahren genau wie unter gleichen Umständen bei Magnesia (§. 77. 3. a.).

§. 79.

2. Chromoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Chromoxyds lösen sich in Wasser. Das Chromoxydhyrat nebst den meisten in Wasser unlöslichen Chromoxydsalzen werden von Salzsäure aufgenommen. Das Chromoxyd, sowie viele seiner Salze werden durch Glühen in Säuren unlöslich. Hat man sie in diesem Zustande, so müssen sie zur Auflösung in Salzsäure durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron (§. 20. α.) vorbereitet werden. Die kleine Menge Chrom, welche bei dieser Behandlung durch Einfluss der Luft in Chromsäure übergegangen ist, wird beim Erhitzen mit Salzsäure wieder in Oxyd zurückgeführt. Zusatz von etwas Alkohol erleichtert diese Reduction bedeutend.

b. Bestimmung.

Das Chromoxyd wird nach §. 50. immer im reinen Zustande gewogen. In diese Form bringt man es entweder durch Fällung als Hydrat und Glühen, oder durch blofses Glühen.

Man kann verwandeln in

Reines Chromoxyd:

a. durch Fällung:	b. durch Glühen:
Alle in Wasser löslichen Chromoxydverbindungen, sowie diejenigen unlöslichen, bei deren Auflösung in Salzsäure ihre Säure entfernt wird.	α. Alle Chromoxydsalze mit flüchtigen Sauerstoffsäuren, sofern keine nichtflüchtigen Substanzen zugegen sind. β. Organischsaure Chromoxydsalze.

Die Verbindungen des Chromoxyds mit Chromsäure, Phosphorsäure, Borsäure und Kieselsäure werden nach den in der Abtheilung II. dieses Abschnittes bei den betreffenden Säuren angegebenen Methoden analysirt.

Bestimmung als Chromoxyd.

a. Durch Fällung.

Man fügt zu der in einem Becherglase befindlichen, nicht zu concentrirten, auf 100° erhitzten Lösung Ammoniak im geringen Ueberschuss, setzt eine halbe Stunde lang einer der Kochhitze nahen Temperatur aus, filtrirt, süfst mit heifsem Wasser wohl aus, trocknet vollkommen, und glüht nach §. 31 oder 32. Es ist nothwendig, beim Glühen die Hitze allmälig zu steigern und den Tiegel bedeckt zu halten, sonst erleidet man leicht bei dem den Uebergang der löslichen Modification des Chromoxyds in die unlösliche bezeichnenden Erglühen durch Umherspritzen Verlust. Man achte ferner wohl darauf, dass man die gefällte Flüssigkeit nicht eher auf's Filter bringe, als bis dieselbe völlig farblos ist. Würde man sie abfiltriren, so lange sie noch röthlich erscheint (ein Zeichen, dass sie noch nicht lange genug erwärmt wurde), so erlitte man einen bemerkbaren Verlust. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 50. Die Methode giebt, wenn die oben angegebenen Regeln genau befolgt werden, sehr genaue Resultate.

b. Durch Glühen.

α. Man hat ein Chromoxydsalz mit einer flüchtigen Säure. Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Thonerde (§. 78.).

β. Man hat ein Chromoxydsalz mit einer organischen Säure. Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Magnesia (§. 77.).

Vierte Gruppe der Basen.

Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd.

§. 80.

1. Zinkoxyd.

a. Auflösung.

Viele Zinksalze sind in Wasser auflöslich. Das metallische Zink, das Zinkoxyd, sowie die in Wasser unlöslichen Salze werden von Salzsäure aufgenommen.

b. Bestimmung.

Das Zinkoxyd wird nach §. 51. stets als solches gewogen. Die Ueberführung in diese Form wird vermittelt entweder durch

Fällung als kohlensaures Zinkoxyd oder Schwefelzink, oder aber durch Glühen.

Man kann verwandeln in

Zinkoxyd:

a. durch Fällung als kohlensaures Zinkoxyd:	b. durch Fällung als Schwefelzink:
Alle in Wasser löslichen Zinksalze, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt und alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.	Alle Zinkverbindungen ohne Ausnahme.

c. durch Glühen:

Salze mit unorganischen flüchtigen Sauerstoffsäuren.

Die letzte Methode ist, was die häufiger vorkommenden Zinkverbindungen betrifft, nur für kohlensaures und salpetersaures Zinkoxyd zu empfehlen. Schwefelzink und schwefelsaures Zinkoxyd lassen sich zwar auch durch Glühen (ersteres bei Luftzutritt) in Zinkoxyd verwandeln, es ist aber zur vollständigen Ueberführung Weifsglühhitze erforderlich. Die Methode b. wendet man nur in den Fällen an, in welchen a. unzulässig ist. Sie dient namentlich zur Trennung des Zinkoxyds von anderen Basen. — Zinksalze mit organischen Säuren kann man nicht durch Glühen in Oxyd verwandeln, indem sich hierbei ein wenig Zink reduciren und verflüchtigen würde. Sind die Säuren flüchtig, so kann man das Zink unmittelbar nach a. bestimmen, sind sie nicht flüchtig, so fällt man dasselbe entweder als Schwefelzink, oder man glüht das Salz ganz gelinde, zieht den Rückstand mit Salpetersäure aus und verfährt mit der Lösung nach a. oder b. Die Analyse des chromsauren, phosphorsauren, borsauren und kieselsauren Zinkoxyds siehe bei den entsprechenden Säuren. —

Bestimmung als Zinkoxyd.

a. Durch Fällung als kohlensaures Zinkoxyd.

Man erhitzt die mäfsig verdünnte Lösung in einem hohen, geräumigen Kolben bis fast zum Kochen, fügt tropfenweise kohlensaures Natron im Ueberschuss hinzu, kocht einige Minuten bei schiefer Lage, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit heifsem Wasser vollständig aus, trocknet, und glüht ihn nach der §. 31. angegebenen Methode, indem man Sorge trägt, das Filter vor dem Einäschern so viel wie möglich vom Niederschlage zu befreien. —

Enthält die Auflösung Ammoniaksalze, so muss man das Kochen so lange fortsetzen, bis nach neuem Zusatz von kohlensaurem Natron die entweichenden Dämpfe Curcumapapier nicht mehr bräunen. Bei Gegenwart von viel Ammoniaksalzen ist man genöthigt, die Flüssigkeit im schief stehenden Kolben kochend zur Trockne einzudampfen; es ist daher fast bequemer, in solchen Fällen das Zink als Schwefelzink zu fällen (siehe b.). —

Man vermeide wo möglich einen grofsen Säureüberschuss in der Zinklösung, damit das durch die entweichende Kohlensäure entstehende Aufbrausen nicht zu stark sei. — Die vom kohlensauren Zinkoxyd abfiltrirte Flüssigkeit muss man jedesmal durch Zusatz von Schwefelammonium prüfen, ob die Fällung vollständig ist. Es entsteht hierdurch unter allen Umständen ein geringer Niederschlag. Derselbe ist jedoch (vergl. §. 51.) bei normalem Verfahren so gering, dass er erst nach vielstündigem Stehen in Gestalt leichter unwägbarer Flocken sichtbar wird und in der Regel vernachlässigt werden kann. Ist er bedeutender, so behandelt man ihn nach b. und addirt das Gewicht des erhaltenen Zinkoxyds zu dem der Hauptquantität. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 51. — Die erhaltenen Resultate sind bei gelungener Ausführung, der nicht absolut vollständigen Fällung halber und weil von dem dem Filter noch anhängenden Niederschlage ein Theilchen reducirt und als Metall verflüchtigt werden kann, meist um ein Unbedeutendes zu niedrig. Nicht selten werden in Folge unvollständigen Auswaschens zu hohe Resultate erhalten. In solchen Fällen findet man den Rückstand alkalisch.

b. Durch Fällung als Schwefelzink.

Man versetzt die Lösung mit Ammoniak, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, fügt Schwefelammonium im Ueberschuss hinzu, lässt absitzen, gießt ohne aufzurühren zuerst die Flüssigkeit, zuletzt den Niederschlag auf's Filter, süßt mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, bringt das noch feuchte Filter sammt dem Niederschlage in ein Becherglas, übergiefst mit concentrirter Salzsäure in geringem Ueberschuss, stellt an einen mäfsig warmen Ort, bis die Lösung nicht mehr nach Schwefelwasserstoff riecht, verdünnt mit ein wenig Wasser, filtrirt, wäscht das zurückbleibende Filter mit heifsem Wasser aus und fällt die erhaltene Chlorzinklösung nach a.

Aus einer Lösung von essigsaurem Zinkoxyd kann, auch bei Ueberschuss von Essigsäure, wofern nur keine andere Säure zugegen ist, das Zink durch Schwefelwasserstoffgas vollständig oder

wenigstens so gut wie vollständig gefällt werden. Nach dem Auswaschen mit Schwefelwasserstoff enthaltendem Wasser behandelt man das Schwefelzink, wie bereits erwähnt. — Vergl. hierzu die Versuche sub Nr. 60.

c. Durch Glühen.

Man erhitzt das Salz im bedeckten Platintiegel anfangs bei gelinder, zuletzt bei möglichst gesteigerter Hitze, bis der Rückstand an Gewicht nicht mehr abnimmt.

§. 81.

2. Manganoxydul.

a. Auflösung.

Viele Manganoxydulsalze werden von Wasser gelöst. Das reine Manganoxydul, sowie seine in Wasser unlöslichen Salze werden von Chlorwasserstoffsäure aufgenommen. — Die höheren Oxydationsstufen des Mangans lösen sich ebenfalls in Salzsäure. Bei der Auflösung entwickelt sich Chlor, die Flüssigkeit enthält nach vorhergegangener Erwärmung Manganchlorür.

b. Bestimmung.

Das Mangan wird nach §. 52. entweder als *schwefelsaures Manganoxydul* oder als *Oxyduloxyd* gewogen. In letztere Form bringt man es entweder durch Fällung als Manganoxydulhydrat, oder als kohlensaures Manganoxydul, der zuweilen noch eine Präcipitation als Schwefelmangan vorhergeht, oder endlich durch Glühen.

Man kann verwandeln in

1. Manganoxyduloxyd:

a. durch Fällung als kohlensaures Manganoxydul:

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, und endlich alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. durch Fällung als Manganoxydulhydrat:

Alle Manganverbindungen, ausgenommen die Salze mit organischen nicht flüchtigen Säuren.

c. durch Fällung als Schwefelmangan:

Alle Manganverbindungen ohne Ausnahme.

d. durch Glühen:

Alle Sauerstoffverbindungen des Mangans, — Mangansalze mit leicht flüchtigen, sowie solche mit organischen Säuren.

2. Schwefelsaures Manganoxydul:

Alle Oxyde des Mangans, sowie alle Salze mit flüchtigen Säuren, sofern keine nichtflüchtigen Substanzen zugegen sind.

Die Methode 1. d. ist die einfachste und genaueste; wo sie angeht, wird sie den anderen vorgezogen. Die Methode 2. ist bequem und schneller zum Ziele führend, kann aber nicht angewendet werden, wenn es sich um absolut genaue Resultate handelt. Die Methode 1. c. wird nur angewendet, wenn keine der übrigen zulässig ist. — Von den beiden ersten zieht man, bei freigestellter Wahl, a. in der Regel b. vor. Enthält die Manganlösung Zucker oder eine ähnliche nicht flüchtige organische Substanz, so sind beide nicht anwendbar und c. muss gewählt werden. — Im phosphorsauren und borsauren Manganoxydul bestimmt man letzteres entweder nach der Methode 1. b., indem die Salze, aus saurer Lösung durch Kali niedergeschlagen, beim Kochen mit Kaliüberschuss vollständig zerlegt werden, — oder nach 1. c. Im kieselsauren Salze bestimmt man das Mangan nach Abscheidung der Kieselsäure (§. 106.) nach 1. a. — Chromsaures Manganoxydul zerlegt man nach §. 99.

1. *Bestimmung als Manganoxyduloxyd.*

a. Durch Fällung als kohlensaures Manganoxydul.

Man versetzt die auf 100° erwärmte Lösung mit kohlensaurem Natron im Ueberschuss, erwärmt noch eine kurze Zeit (Kochen ist nicht nothwendig), filtrirt, wäscht aus, trocknet und glüht den Niederschlag nach der §. 32. angegebenen Methode. Man giebt so lange bei lose aufgelegtem Deckel heftige Hitze, bis der Rückstand an Gewicht sich gleich bleibt. — Enthält die Lösung Ammoniaksalze, so nimmt man die Fällung in einem Kolben vor und verfährt genau wie unter gleichen Umständen bei Zink, §. 80. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes (§. 52.). Die Methode giebt bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. Das Hauptaugenmerk ist darauf zu richten, dass man das Glühen lange genug fortsetzt und hinlängliche Hitze giebt.

b. Durch Fällung als Manganoxydulhydrat.

Man fällt mit Kalilauge, indem man im Uebrigen wie in a. verfährt. Bei Gegenwart von Phosphorsäure oder Borsäure nimmt man die Fällung im Kolben vor und kocht eine Zeit lang mit über-

schüssigem Kali. — Eigenschaften des Niederschlages §. 52. Genauigkeit wie bei a.

c. Durch Fällung als Schwefelmangan.

Man versetzt die Lösung mit Salmiak, dann mit Ammoniak bis zum Vorwalten, fügt gelbes Schwefelammonium im Ueberschuss zu, lässt absitzen, bringt erst die Flüssigkeit, zuletzt den Niederschlag auf's Filter, wäscht mit Wasser, dem man ein wenig gelbes Schwefelammonium zugemischt hat, ohne Unterbrechung vollständig aus, übergiefst das sammt dem feuchten Niederschlage vom Trichter genommene Filter in einem Becherglase mit verdünnter Salzsäure, erwärmt bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, filtrirt, wäscht das zurückbleibende Papier sorgfältig aus und fällt die Lösung nach a.

d. Durch Glühen.

Man erhitzt anfangs im gut bedeckten Platintiegel gelinde, zuletzt bei lose aufgelegtem Deckel möglichst heftig, bis das Gewicht des Rückstandes constant bleibt. Zur Ueberführung der höheren Oxydationsstufen in Manganoxyduloxyd ist eine länger andauernde und heftigere Hitze erforderlich, als zu der des Oxyduls und Oxyds. — Hatte man Salze mit organischen Säuren, so sehe man wohl darauf, ob alle Kohle verbrannt sei. Ist dies nicht der Fall, so löst man den Rückstand entweder in Salzsäure und fällt nach a., oder man dampft denselben bis zur Oxydation der Kohle wiederholt mit Salpetersäure ab. — Die Resultate fallen bei sorgfältiger Ausführung ganz genau aus, bei mangelhafter muss man auf bedeutende Differenzen gefasst sein. — Bei Zerlegung organischsaurer Salze erhält man aus dem bei Magnesia §. 77. angeführten Grunde meistens eine Kleinigkeit zu wenig.

2. *Bestimmung als schwefelsaures Manganoxydul.*

Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Magnesia. Man hüte sich vor zu grofsem Schwefelsäureüberschuss und trage Sorge, beim Erhitzen nur schwache Glühhitze zu geben. — Eigenschaften des Rückstandes §. 52. Die Resultate fallen in der Regel ein wenig zu niedrig aus, weil bei irgend heftigem Glühen etwas Schwefelsäure entweicht.

§. 82.

3. Nickeloxydul.

a. Auflösung.

Viele Nickeloxydulsalze sind in Wasser auflöslich. Die in Wasser unlöslichen, sowie das reine Oxydul, werden von Salz-

säure ohne Ausnahme aufgenommen. Das metallische Nickel löst sich beim Erwärmen mit verdünnter Salzsäure oder Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoffgas langsam auf. Salpetersäure löst dasselbe mit Leichtigkeit. — Schwefelnickel wird von Salzsäure wenig, von Königswasser leicht gelöst. — Nickelsuperoxyd löst sich in Salzsäure beim Erwärmen unter Chlorentwicklung zu Chlorür.

b. Bestimmung.

Das Nickeloxydul wird nach §. 53. immer im *reinen Zustande* gewogen. Man bringt es in diese Form entweder durch Fällung als Oxydulhydrat, welcher zuweilen eine Präcipitation als Schwefelnickel vorhergeht, oder durch Glühen.

Man kann verwandeln in

Nickeloxydul:

a. durch Fällung als Nickeloxydulhydrat:	b. durch Fällung als Schwefelnickel:
Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, — alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.	Alle Nickelverbindungen ohne Ausnahme.

c. durch Glühen:

Die Salze des Nickels mit leicht flüchtigen oder in der Hitze zersetzbaren Sauerstoffsäuren (CO_2, NO_5), wie auch solche mit organischen Säuren.

Die Bestimmungsweise c. ist, wenn sie zulässig, namentlich bei den bezeichneten unorganischen Salzen, jeder andern vorzuziehen. Die Methode a. wird am häufigsten angewendet. Bei Gegenwart von Zucker oder anderen nicht flüchtigen organischen Substanzen ist sie unzulässig, daher man solche entweder vor der Fällung durch Glühen zerstören oder aber die Methode b. wählen muss, welche aufserdem fast nur bei Scheidungen in Anwendung kommt. — Die Verbindungen des Nickeloxyduls mit Chrom-, Phosphor-, Bor- und Kieselsäure werden nach den bei den betreffenden Säuren anzugebenden Methoden analysirt.

Bestimmung als Nickeloxydul.

a. Durch Fällung als Nickeloxydulhydrat.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Lösung

mit reiner Kalilauge im Ueberschuss, erhitzt eine Zeit lang bis nahe zum Sieden, filtrirt, wäscht mit heifsem Wasser aus, trocknet und glüht (§. 32.). Gegenwart von Ammoniaksalzen oder von freiem Ammoniak beeinträchtigt die Fällung nicht. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 53. — Die Methode giebt bei behutsamer Ausführung ganz genaue Resultate. Man achte sorgfältig darauf, dass das Auswaschen vollständig sei.

b. Durch Fällung als Schwefelnickel.

Die Ausführung dieser Bestimmungsweise erfordert die gröfste Aufmerksamkeit. Man verfährt am besten also:

Zu der mäfsig verdünnten Lösung setzt man, wenn nöthig, Ammoniak bis zur Neutralität (die Reaction sei eher ein wenig sauer, als alkalisch), fügt dann farbloses, vollig gesättigtes Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht (man vermeide einen zu grofsen Ueberschuss), rühre tüchtig um, filtrire durch ein genässtes Filter ab und wasche ohne Unterbrechung mit destillirtem Wasser, dem man einen oder zwei Tropfen farbloses, völlig mit Schwefelwasserstoff gesättigtes Schwefelammonium zugesetzt hat, vollständig aus. (Filtrat und Waschwasser müssen ganz farblos sein.) Man trocknet alsdann den Niederschlag im Trichter (§. 29.) und schüttet ihn, so vollständig wie möglich, in ein Becherglas. Das Filter äschert man auf dem Deckel eines Platin- oder Porzellantiegels ein und bringt die Asche zu dem getrockneten Niederschlage. Man übergiefst denselben nunmehr mit concentrirtem Königswasser, digerirt in gelinder Wärme, bis alles Schwefelnickel gelöst ist, und der ungelöst bleibende Schwefel rein gelb erscheint, verdünnt, filtrirt und fällt die Lösung nach a. — Eigensch. des Niederschlages §. 53. Bei sorgfältigem Verfahren fallen die Resultate genau aus. Nimmt man zum Fällen gelbes Schwefelammonium oder enthält die Lösung freies Ammoniak, so ist die vom Schwefelnickel abfiltrirte Flüssigkeit immer mehr oder weniger bräunlich gefärbt und enthält Schwefelnickel, was alsdann (durch Stehenlassen an der Luft) nur schwierig ganz daraus entfernt werden kann. — Würde man den Niederschlag sammt dem Filter mit Königswasser behandeln, so liefse sich aus der erhaltenen Lösung (weil sie organische Substanzen enthielte) das Nickel nicht vollständig durch Kali fällen.

c. Durch Glühen.

Man verfährt wie bei Mangan §. 81.

§. 83.

4. Kobaltoxydul.

a. Auflösung.

Das Kobaltoxydul und seine Verbindungen, sowie das metallische Kobalt verhalten sich zu Lösungsmitteln wie die entsprechenden Nickelverbindungen.

b. Bestimmung.

Die besten Formen, in denen das Kobalt gewogen wird, sind nach §. 54. die beiden daselbst genannten Oxyduloxyde. Man vermittelt die Ueberführung in dieselben durch Fällung als Kobaltoxydulhydrat, welcher zuweilen eine Präcipitation als Schwefelkobalt vorhergeht, oder geradezu durch Glühen.

Man kann verwandeln in

1. Das erste Kobaltoxyduloxyd $4\,CoO + Co_2O_3$:

a. durch Fällung als Kobaltoxydulhydrat:

Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen Säuren, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen lässt, — alle Salze mit flüchtigen organischen Säuren.

b. durch Fällung als Schwefelkobalt:

Alle Kobaltverbindungen ohne Ausnahme.

c. durch Glühen:

Kobaltoxydul, Kobaltchlorür, kohlensaures, oxalsaures Kobaltoxydul, sowie Kobaltsalze mit organischen Säuren.

2. Das zweite Kobaltoxyduloxyd $CoO + Co_2O_3$:

Kobaltoxyd und salpetersaures Kobaltoxydul.

Die Methode 1. b. dient hauptsächlich zur Scheidung des Kobalts von anderen Metallen. Sie wird nur dann angewendet, wenn der Ausführung von 1. a. ein Hinderniss im Wege steht, so namentlich bei Gegenwart von Ammoniak und Ammoniaksalzen, bei Anwesenheit nicht flüchtiger organischer Substanzen etc. Die Methoden 1. c. und 2. sind, wo sie angehen, meist den anderen vorzuziehen. — Die Zerlegung des chromsauren, phosphorsauren

und borsauren Kobaltoxyduls geschieht, wie die der entsprechenden Nickelverbindungen (§. 82.).

1. *Bestimmung als erstes Kobaltoxyduloxyd.*

a. Durch Fällung als Kobaltoxydulhydrat.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss, erhitzt, bis der anfangs blaue Niederschlag schmutzig hellroth oder bräunlich geworden ist, filtrirt, wäscht mit heifsem Wasser sorgfältig aus, trocknet, glüht (nach 32.) längere Zeit, wägt, glüht nochmals bei Luftzutritt und wägt wieder. Stimmen beide Wägungen überein, so ist der Versuch beendigt, und man kann alsdann das so erhaltene Produkt des Glühens mit Zuverlässigkeit als 4 CoO + $Co_2 O_3$ in Rechnung bringen, — zeigte sich das Gewicht hingegen noch nicht constant, so mufs das Glühen bei Luftzutritt bis zur Erreichung dieses Punktes fortgesetzt werden. — Enthält die Kobaltlösung Ammoniaksalze, so muss man bei der Fällung die Lösung so lange mit Kalilauge kochen, bis nach neuem Zusatz von Kalilauge die entweichenden Dämpfe Curcumapapier nicht mehr bräunen. Eigenschaften des Niederschlages und des geglühten Rückstandes §. 54. — Die Methode giebt bei sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. — Man trage Sorge, den Niederschlag ganz vollständig auszuwaschen.

b. Durch Fällung als Schwefelkobalt.

Man versetzt die Lösung mit etwas Salmiak, fügt Ammoniak hinzu bis zum Vorwalten, vermischt mit Schwefelammonium, so lange ein Niederschlag entsteht, filtrirt, wäscht mit Wasser aus, dem man etwas Schwefelammonium zugesetzt hat, trocknet und verfährt nach der bei Schwefelnickel (§. 82.) angegebenen Weise, um das Kobalt wieder in Auflösung zu bekommen. — In der erhaltenen Lösung bestimmt man alsdann das Kobalt nach a. — Eigenschaften des Schwefelkobalts. §. 54. Genauigkeit wie bei a., denn die Fällung mit Schwefelammonium schliefst keine Fehlerquelle ein.

c. Durch Glühen.

Man verfährt genau so, wie in a. bei der Glühung des Kobaltoxydulhydrats angegeben ist. — Bei organischsauren Salzen muss die Kohle ohne Anwendung von Salpetersäure verbrannt werden.

2. *Bestimmung als zweites Kobaltoxyduloxyd.*

CoO + $Co_2 O_3$.

Man glüht die betreffenden Verbindungen heftig bis zu völlig

constant bleibendem Gewicht. — Eig. des Rückstandes §. 54. — Fehlerquellen keine. —

§. 84.

5. Eisenoxydul.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Eisenoxyduls lösen sich in Wasser. Das reine Eisenoxydul, sowie seine in Wasser unlöslichen Verbindungen, werden von Salzsäure fast ohne Ausnahme aufgenommen. Die Lösungen enthalten, wenn sie nicht bei völlig abgehaltener Luft und mit absolut luftfreien Lösungsmitteln bereitet werden, stets mehr oder weniger Oxyd. — Einige in der Natur vorkommende Verbindungen müssen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen werden, um sie erfolgreich mit Salzsäure behandeln zu können. — Die so erhaltenen Lösungen enthalten wenig oder kein Chlorür mehr, sondern fast nur Chlorid. — Das metallische Eisen löst sich in Salzsäure und verdünnter Schwefelsäure unter Entwicklung von Wasserstoff zu Chlorür oder schwefelsaurem Oxydul, in warmer Salpetersäure zu salpetersaurem Oxyd, in Königswasser zu Chlorid.

b. Bestimmung.

Das Eisenoxydul wird nach §. 55. stets in der Form von Eisenoxyd bestimmt. Um es in diese überzuführen, verwandelt man die Oxydullösung zuerst in Oxydlösung und verfährt alsdann, wie §. 85. gezeigt werden wird. Zuweilen und zwar in den beim Eisenoxyd anzugebenden Fällen, sowie namentlich auch bei Scheidungen des Eisenoxyduls von anderen Oxyden, wird das Eisenoxydul zuerst als Schwefeleisen gefällt. Das Verfahren hierbei kommt mit dem beim Eisenoxyd (§. 85.) anzugebenden völlig überein. Es bleibt sonach hier nur zu besprechen, auf welche Weise man das Eisenoxydul in seinen Lösungen oxydirt. Man verfährt am besten folgendermafsen:

Die in einem Kolben befindliche Oxydullösung versetzt man mit etwas Salzsäure, sofern sie nicht schon solche enthält, fügt etwas Salpetersäure hinzu und erwärmt bis zum anfangenden Kochen. Ob die Menge der Salpetersäure hinreichend war, erkennt man leicht an der Farbe der Lösung. Ein Ueberschuss von Salpetersäure bringt keinen Nachtheil, es ist jedoch der nachherigen Fällung halber unklug, eine allzugrofse Menge zuzusetzen. Bei concentrirten Lösungen entsteht beim Zusatz der Salpetersäure eine dunkelbraune, beim Erwärmen verschwindende Färbung.

Es wird daran erinnert, dass diese der Auflösung des gebildeten Stickoxyds in noch nicht zersetzter Oxydullösung ihr Entstehen verdankt.

Auch durch Einleiten von Chlorgas oder Zusatz von Chlorwasser bis zum Vorwalten kann die Ueberführung des Oxyduls in Oxyd bewerkstelligt werden.

Es müsste endlich hier noch einer Bestimmungsweise des Eisenoxyduls aus der Quantität des Goldes, welches es aus Goldchlorid zu reduciren vermag, Erwähnung geschehen. Da dieselbe jedoch einzig und allein zur Bestimmung des Eisenoxyduls neben Eisenoxyd angewendet wird, so verweise ich auf §. 124.

§. 85.
6. Eisenoxyd.

a. Auflösung.

Viele Verbindungen des Eisenoxyds lösen sich in Wasser, das reine Eisenoxyd, sowie die in Wasser unlöslichen Verbindungen desselben, werden meist von Salzsäure aufgenommen. In manchen Fällen geht die Lösung schwierig von Statten, daher man die Verbindung im feinzertheilten Zustande und die Salzsäure concentrirt anwenden muss. Die Einwirkung beschleunigt man durch gelinde Erwärmung, Erhitzung bis zum Kochen ist zweckwidrig. — In Salzsäure unlösliche Eisenerze werden durch Glühen mit kohlensaurem Natron aufgeschlossen.

b Bestimmung.

Das Eisenoxyd wird nach §. 55. immer als solches gewogen. Das Ueberführen in diese Form geschieht entweder durch Fällung als Oxydhydrat, welcher zuweilen eine Präcipitation als Schwefeleisen oder bernsteinsaures Eisenoxyd vorhergeht, oder durch Glühen.

Man kann verwandeln in Eisenoxyd:

a. durch Fällung als Oxydhydrat:	b. durch Fällung als Schwefeleisen:
Alle in Wasser löslichen Salze mit unorganischen oder flüchtigen organischen Säuren, — diejenigen unlöslichen, deren Säure sich beim Auflösen entfernen	Alle Eisenverbindungen ohne Ausnahme.

c. durch Fällung als bernsteinsaures Eisenoxyd: Sämmtliche sub a. genannte Verbindungen.

d. durch Glühen: Alle Eisenoxydsalze mit flüchtigen Sauerstoffsäuren.

Die Methode d. wird, wo sie angeht, der Schnelligkeit in der Ausführug wie auch der Genauigkeit halber, den beiden anderen vorgezogen. Die Methode b. dient hauptsächlich zur Scheidung des Eisenoxyds von anderen Basen. Sie wird ferner in den Fällen angewendet, in welchen a. nicht zulässig ist, so namentlich bei Gegenwart von Zucker oder anderweitigen nicht flüchtigen organischen Substanzen, sowie zur Bestimmung des Eisenoxyds in seinen Verbindungen mit Phosphorsäure und Borsäure. — Die Methode c. wird lediglich bei Scheidungen angewendet. — Im chromsauren und kieselsauren Salze bestimmt man das Eisenoxyd nach § 99. und §. 106.

Bestimmung als Eisenoxyd.

a. Durch Fällung als Oxydhydrat.

Man versetzt die in einem Kolben- oder Becherglase befindliche Lösung mit Ammoniak im Ueberschuss, erwärmt bis fast zum Kochen, filtrirt, wäscht mit heifsem Wasser sorgfältig aus, trocknet vollständig (wobei der Niederschlag aufserordentlich zusammenschwindet) und glüht nach der §. 32. angegebenen Methode, indem man am Anfang bei wohl bedecktem Tiegel ganz gelinde, und erst zuletzt bei geöffnetem Deckel und schiefer Lage des Tiegels (Fig. 29.) stärkere Hitze giebt. Verfährt man genau wie angegeben, so hat man weder einen Verlust durch Umherspritzen zu befürchten, noch zu besorgen, dass ein Theil des Oxyds durch die Kohle des Filters reducirt werde. Fürchtet man, letzteres sei geschehen, so braucht man nur den Inhalt des Tiegels mit Salpetersäure zu befeuchten, abzudampfen und zu glühen, um die Gewissheit zu erlangen, alles Eisen in der Form von Oxyd zu haben. —

Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 55. Die Methode ist frei von Fehlerquellen. — Man trage Sorge, den Niederschlag unter allen Umständen, selbst dann, wenn keine feuerbeständigen Substanzen auszuwaschen sind, vollständig auszusüfsen, denn enthält derselbe noch Salmiak, so erleidet man Verlust, indem sich Eisen als Chlorid verflüchtigt.

b. Durch Fällung als Schwefeleisen.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Lösung mit Ammoniak, bis alle freie Säure abgestumpft ist (bei Abwesenheit organischer nicht flüchtiger Substanzen schlägt sich hierbei ein wenig Eisenoxydhydrat nieder, was jedoch keinen Nachtheil bringt), fügt Schwefelammonium im Ueberschuss zu und erwärmt ein wenig. Man wird nunmehr in den meisten Fällen einen schwarzen Niederschlag in einer farblosen oder gelblichen Flüssigkeit haben. Ist dies der Fall, so filtrirt man ab. Zeigt hingegen die Flüssigkeit eine grünliche Farbe, was namentlich dann der Fall ist, wenn die Eisenlösung sehr verdünnt war, und von äufserst fein zertheiltem Schwefeleisen herrührt, so lässt man das Becherglas, mit einer Glasplatte bedeckt, an einem mäfsig warmen Orte so lange stehen, bis die Flüssigkeit gelb geworden und filtrirt erst dann. Das Filtriren und Auswaschen darf nicht unterbrochen werden. Den Trichter hält man wohl bedeckt. Zum Auswaschen bedient man sich mit etwas Schwefelammonium vermischten Wassers. — Unterlässt man eine dieser Vorsichtsmafsregeln, so erleidet man Verlust, indem sich das Schwefeleisen durch den Sauerstoff der Luft allmälig oxydirt und als schwefelsaures Eisenoxydul in das Filtrat kommt. Da es in diesem durch das darin vorhandene Schwefelammonium wieder niedergeschlagen wird, so färbt sich das Filtrat in solchen Fällen erst grünlich, allmälig setzt sich darin ein schwarzer Niederschlag ab.

Sowie das Auswaschen beendigt ist, bringt man den feuchten Niederschlag sammt dem Filter in ein Becherglas, übergiefst ihn mit etwas Wasser und fügt alsdann Salzsäure hinzu, bis alles Schwefeleisen gelöst ist. Man erwärmt nunmehr, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, filtrirt in einen Kolben, wäscht das rückbleibende Papier vollständig aus, erwärmt das Filtrat mit Salpetersäure (§. 84.) bis zur erfolgten Oxydation und fällt endlich mit Ammoniak nach a.

c. Durch Fällung als bernsteinsaures Eisenoxyd.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Eisenoxydlösung tropfenweise mit sehr verdünntem Ammoniak, bis sich ein kleiner Theil des Eisens als Oxydhydrat niedergeschlagen hat, und erwärmt alsdann gelinde, um zu sehen, ob der Niederschlag wieder gelöst wird oder nicht. Wird er gelöst, so fügt man von Neuem einige Tropfen verdünnten Ammoniaks zu und verfährt auf dieselbe Weise, wird er nicht gelöst und zeigt die Flüssigkeit noch braunrothe Farbe, so sind die zur weiteren Fällung erfor-

derlichen Bedingungen erfüllt; ist hingegen die Flüssigkeit farblos, so ist zuviel Ammoniak hinzugefügt worden, daher man behutsam wieder zuerst etwas Salzsäure, dann neuerdings Ammoniak hinzusetzt, bis der bezeichnete Punkt erreicht ist. Man fügt alsdann eine ganz neutrale Lösung von bernsteinsaurem Ammoniak hinzu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, erwärmt gelinde, lässt vollständig erkalten, filtrirt, wäscht mit kaltem Wasser, zuletzt mit warmer Ammoniakflüssigkeit aus, wodurch der Niederschlag, indem er seine Säure gröfstentheils verliert, dunkler wird, trocknet endlich das Filter im Trichter, bringt es in einen Platintiegel, erhitzt denselben zuerst bedeckt, dann unbedeckt und indem man einen Luftstrom anbringt, bis das Filter vollständig eingeäschert und der Niederschlag in rothes Oxyd übergegangen ist. Das Auswaschen des Niederschlages mit Ammoniak hat zum Zwecke, einen Theil der Säure zu entfernen, da im anderen Falle, wenn man das nur mit Wasser ausgewaschene Salz glüht, leicht ein Theil des Eisenoxyds reducirt wird. — Eigenschaften der Niederschläge §. 55. Die Resultate sind sehr genau.

d. Durch Glühen.

Man erhitzt im bedeckten Tiegel anfangs gelinde, allmälig möglichst heftig, bis das Gewicht des rückbleibenden Oxyds nicht mehr abnimmt.

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd, Bleioxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Kupferoxyd, Wismuthoxyd, Cadmiumoxyd.

§. 86.
1. Silberoxyd.

1. Auflösung.

Die Verbindungen des Silbers, welche in Wasser unlöslich sind, sowie metallisches Silber, werden am besten in Salpetersäure gelöst, wenn sie darin auflöslich sind. In der Regel genügt verdünnte, Schwefelsilber erfordert concentrirtere Säure. Die Auflösung nimmt man am besten in einem Kolben vor. — Chlor-, Brom- und Jodsilber werden weder von Wasser noch von Salpetersäure aufgenommen; um das in denselben enthaltene Silber in Lösung zu bringen, übergiefst man sie, am besten im geschmolzenen Zustande, mit Wasser, legt ein Stückchen reines

Zink oder Eisen darauf und setzt etwas Schwefelsäure oder Salzsäure zu. Nach erfolgter Reduction wird der erhaltene Silberschwamm erst mit verdünnter Schwefelsäure, dann mit Wasser ausgewaschen und zuletzt in Salpetersäure gelöst. Zum Behufe ihrer Analyse ist es jedoch nicht nöthig, sie in Auflösung zu bringen, wie sogleich gezeigt werden wird.

b. Bestimmung.

Das Silber kann nach §. 56. als *Chlorsilber*, *Schwefelsilber*, *Cyansilber* oder *im metallischen Zustande* bestimmt werden.

Man kann verwandeln in

1. Chlorsilber: 2. Schwefelsilber: 3. Cyansilber: Alle Silberverbindungen ohne Ausnahme.

4. metallisches Silber: Silberoxyd und einige seiner Verbindungen mit leicht flüchtigen Säuren, ferner die Salze mit organischen Säuren, endlich Chlorsilber.

Die Methode 4. wird, wo sie angeht, als die bequemste gerne angewendet. Die Methode 1. ist die gewöhnlichste, 2. und 3. dienen meistens nur bei Scheidungen des Silberoxyds von anderen Basen.

1. *Bestimmung des Silbers als Chlorsilber.*

a. Auf nassem Wege.

Zur Bestimmung des Silbers als Chlorsilber auf nassem Wege kann man zwei verschiedene Methoden anwenden. Die eine gründet sich darauf, dass man das gefällte Chlorsilber wägt, — nach der andern findet man die Quantität des Silbers, indem man die Menge einer ihrem Gehalte nach bekannten Kochsalzlösung bestimmt, welche zum Ausfällen des Silbers gerade erforderlich war. Die letzte Methode wird gegenwärtig fast allgemein zur Prüfung des Silbers in Münzwerkstätten angewendet, in chemischen Laboratorien kommt sie seltener in Anwendung, daher wir die specielle Beschreibung ihrer Ausführung hier übergehen. — Um das Silber nach der ersten Methode zu bestimmen, kann man das gefällte Chlorsilber von der Flüssigkeit, aus welcher es gefällt wurde, entweder durch Filtration oder aber durch Decantation trennen. Das letztere Verfahren ist bei gröfseren Mengen des Niederschlages, das erstere bei geringeren vorzuziehen.

α. Bestimmung durch Decantation.

Man bringt die mäfsig verdünnte Silberlösung in einen hohen Kolben mit langem Halse und enger Mündung, fügt etwas Salpeter-

säure zu, erwärmt auf etwa 60°, setzt Salzsäure zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht, verschliefst die Mündung des Kolbens mit einem ganz glatten Korke (besser mit einem gut eingeriebenen Glasstopfen) und schüttelt so lange mit Heftigkeit, bis sich das gefällte Chlorsilber in zusammenhängende Klumpen vereinigt hat und die überstehende Flüssigkeit klar geworden ist. Man reinigt alsdann den Hals des Kolbens von anhängendem Chlorsilber durch Aufschwenken der klaren Flüssigkeit, spült die letzten Theilchen mit der Spritzflasche hinunter und stellt alsdann den Kolben mit lose aufgesetztem Stopfen auf's Sandbad an einen mäfsig heifsen Ort, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit absolut klar geworden ist, was meistens erst nach Verlauf mehrerer Stunden der Fall ist. Die Flüssigkeit wird nunmehr langsam und vorsichtig, so dass kein Theilchen des Niederschlages mit herausgerissen wird, so weit wie möglich in ein Becherglas abgegossen, das Chlorsilber aber behutsam in einen Porzellantiegel mit glatten und steilen Wänden herausgespült. Die allerletzten Theilchen bringt man auf die Weise heraus, dass man in den Kolben wenig Wasser bringt und mittelst desselben, während man die mit dem Finger zu verschliefsende Oeffnung nach unten kehrt, die Wandungen vollständig abspült. Die Chlorsilbertheilchen sammeln sich alsdann im Hals und können leicht in den Tiegel gebracht werden, wenn man die Mündung des Kolbens dicht über den Tiegel hält und die Flüssigkeit ausfliefsen lässt. — Wenn sich das Chlorsilber in dem Tiegel vollständig abgesetzt hat, was durch Erhitzung im Wasserbade sehr beschleunigt wird, gielst man die überstehende klare Flüssigkeit mit Hülfe eines Glasstabes in das nämliche Becherglas ab, in welchem sich die erst abgegossene befindet, übergiefst das Chlorsilber mit ein paar Tropfen Salpetersäure, dann mit heifsem destillirten Wasser, lässt wieder klar absitzen, giefst neuerdings ab und wäscht auf diese Art so lange aus, bis eine Probe der zuletzt abgegossenen Flüssigkeit mit Silberlösung keine Trübung mehr giebt. Man entfernt alsdann die Flüssigkeit so vollständig als möglich mittelst einer Pipette oder auch durch behutsames Abgiefsen, trocknet das Chlorsilber im Wasserbade völlig aus, erhitzt es behutsam bei anfangs ganz gelinder, zuletzt verstärkter Hitze über der Lampe, bis es am Rande zu schmelzen anfängt, lässt erkalten und wägt.

Um nun die angeschmolzene Masse, ohne den Tiegel zu verletzen, herauszubringen, legt man ein Stückchen Eisen oder Zink auf das Chlorsilber und übergiefst mit ganz verdünnter Schwefelsäure

Schwefelsäure. Nach beendigter Reduction reinigt, trocknet und wägt man den Tiegel. — Im Falle die von dem Chlorsilber abgegossenen Flüssigkeiten nicht absolut klar sein sollten, lässt man sie an einem warmen Orte stehen, bis sich die Chlorsilbertheilchen vollständig abgesetzt haben (was unter solchen Umständen oft erst nach vielen Stunden der Fall ist), giefst die klare Flüssigkeit ab, vereinigt den Niederschlag mit der Hauptmasse des Chlorsilbers, wäscht aus und verfährt wie oben.

β. Bestimmung durch Filtration.

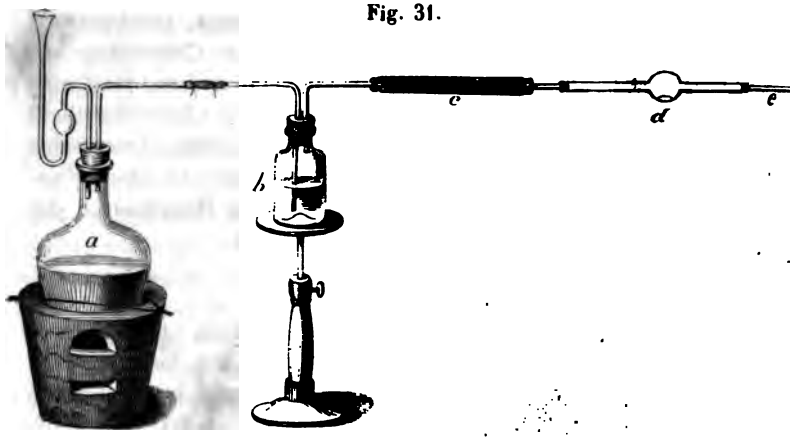
Man verfährt in Bezug auf die Art des Fällens und Absitzenlassens wie in *α.*, giefst alsdann zuerst die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit durch ein kleines Filter, spült mit Hülfe von heifsem Wasser, dem man etwas Salpetersäure zusetzt, das Chlorsilber vollständig darauf, wäscht es zuerst mit salpetersäurehaltigem, zuletzt mit reinem Wasser aus, trocknet scharf, glüht nach §. 31. und wägt. Wenn man nach Vorschrift verfährt, lässt sich das Chlorsilber ohne Schwierigkeit klar abfiltriren. — Man trage Sorge, das Filter vor dem Verbrennen soviel wie möglich von anhängendem Chlorsilber zu befreien. —

Die Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 56. Beide Methoden geben sehr genaue Resultate. — Bei gleich sorgfältiger Ausführung fallen jedoch die nach *α.* erhaltenen noch etwas genauer aus, als die nach *β.* gewonnenen, indem man bei letzterer Methode dadurch einen kleinen Verlust erleidet, dass ein wenig des am Filter hängenden Chlorsilbers beim Glühen (durch die reducirende Wirkung des Kohlenoxyds) reducirt wird. (Manche Chemiker bringen das bei der Filterasche befindliche Silber geradezu als metallisches Silber in Rechnung.) Will man diese Fehlerquelle vermeiden, so bringt man die silberhaltige Filterasche in den Tiegel zu dem Chlorsilber, setzt ein wenig verdünnte Salpetersäure zu, erwärmt eine Zeit lang, fügt ein Paar Tropfen Salzsäure zu, dampft ab, trocknet und glüht wie in *α.*

b. Auf trocknem Wege.

Diese Methode, obgleich auch bei anderen Verbindungen anwendbar, dient in der Regel nur zur Analyse des Brom- oder Jod-Silbers. Man bringt zu diesem Behufe die zu analysirende Verbindung in die Kugel einer Kugelröhre, schmilzt sie darin, wägt und leitet reines und trocknes Chlorgas in ganz langsamem Strome darüber. Dem Apparat giebt man folgende Einrichtung:

Fig. 31.



a ist ein Chlorentwicklungsapparat, *b* enthält concentrirte Schwefelsäure, *c* Chlorcalcium, *d* ist die das Jod- oder Bromsilber enthaltende Kugelröhre, *e* führt das entweichende Chlor zum Fenster hinaus. Wenn die Chlorentwicklung eine Zeit lang im Gange ist, erhitzt man den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und erhält ihn darin eine Viertelstunde, während man die geschmolzene Masse dann und wann in der Kugel ein wenig bewegt. Nach Hinwegnahme der Röhre und nach dem Erkalten hält man sie schief, damit das Chlorgas durch Luft verdrängt werde und wägt. Man leitet alsdann nochmals, wie oben, über die geschmolzene Masse einige Minuten lang Chlor und wägt wiederum. Blieb das Gewicht unverändert, so ist der Versuch beendigt. — Die Resultate fallen bei gehöriger Vorsicht aufserordentlich genau aus.

2. *Bestimmung des Silbers als Schwefelsilber.*

Das Silber kann man aus sauren, neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelwasserstoff, sowie aus neutralen und alkalischen Lösungen durch Schwefelammonium vollständig niederschlagen. Soll es mit Schwefelwasserstoff gefällt werden, so kann man sich bei kleinen Mengen von Silber eines frisch bereiteten, völlig klaren Schwefelwasserstoffwassers bedienen, bei gröfseren Quantitäten leitet man in die mäfsig verdünnte Lösung gewaschenes Schwefelwasserstoffgas (§. 36. 2.). Nach erfolgter Ausfällung erwärmt man die Flüssigkeit ein wenig, bringt das gefällte Schwefelsilber auf ein gewogenes Filter (§. 29.), wäscht aus, trocknet bei 100° und wägt. Eigenschaften des Nieder-

schlages §. 56. Diese Methode giebt bei sorgfältiger Ausführung recht genaue Resultate. — Man trage Sorge, bei der Filtration die Luft möglichst abzuhalten und dieselbe schnell zu vollführen, damit sich aus dem Schwefelwasserstoffwasser kein Schwefel niederschlage, wodurch das Gewicht des Schwefelsilbers zu hoch ausfallen würde.

In eben beschriebener Weise darf das Schwefelsilber jedoch nur dann gewogen werden, wenn man überzeugt sein kann, dass sich mit dem Schwefelsilber kein Schwefel niedergeschlagen hat, wie dies der Fall sein würde, wenn in der Flüssigkeit Eisenoxyd oder eine andere den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz enthalten gewesen wäre. Im Falle also der Niederschlag freien Schwefel enthält, digerirt man ihn sammt dem Filter mit mäfsig verdünnter Salpetersäure bei gelinder Wärme bis zur vollständigen Zersetzung (bis der ungelöste Schwefel rein gelb erscheint), filtrirt, spült gut nach und verfährt nach 1.

3. *Bestimmung des Silbers als Cyansilber.*

Man versetzt die neutrale oder saure Silberlösung mit Cyankalium, bis sich der entstandene Niederschlag von Cyansilber wieder gelöst hat, fügt alsdann Salpetersäure in geringem Ueberschuss zu und erwärmt eine Zeit lang gelinde. Das abgeschiedene Cyansilber sammelt man auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 56. Die Resultate sind ganz genau.

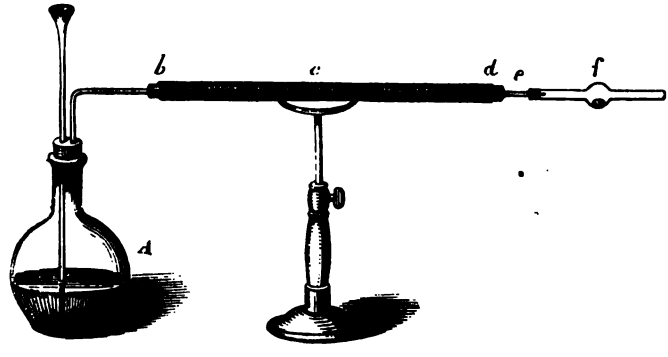
4. *Bestimmung als metallisches Silber.*

Hat man Silberoxyd, kohlensaures Silberoxyd etc., so glüht man ganz einfach in einem Porzellantiegel bis zu erfolgter Reduction. Bei Salzen mit organischen Säuren ist es zweckmäfsig, das erste Erhitzen im bedeckten Tiegel vorzunehmen; alsdann nimmt man den Deckel ab und erhitzt stärker, bis alle Kohle verbrannt ist. Eigenschaften des Rückstandes §. 56. Die Methode giebt bei Silberoxyd etc. absolut genaue Resultate. Bei Salzen mit organischen Säuren bekommt man nicht selten ein Unbedeutendes zu viel in Folge eines Kohlegehaltes des reducirten Silbers.

Will man Chlorsilber behufs seiner Analyse in metallisches Silber überführen, so bringt man es in die Kugel einer Kugelröhre, schmilzt es und wägt. Man passt alsdann die

Kugelröhre an einen Apparat, aus dem sich trocknes Wasserstoffgas entwickelt.

Fig. 32.



A ist die granulirtes Zink enthaltende Entbindungsflasche, *b d* ein langes Glasrohr, welches bis *c* mit Löschpapier und von *c* bis *d* mit Chlorcalcium gefüllt ist. — Sobald der Apparat ganz mit Wasserstoff erfüllt und der Gasstrom ruhig und langsam geworden ist, erhitzt man das Chlorsilber zum Schmelzen und erhält es bei mäfsiger Glühhitze, bis sich keine Salmiaknebel mehr erzeugen, wenn man ein mit Ammoniak befeuchtetes Glasstäbchen an die Mündung hält, aus der das Gas austritt. Nach dem Erkalten nimmt man die Kugelröhre ab, hält schief, damit das Wasserstoffgas durch Luft verdrängt wird und wägt. Die Resultate sind möglichst genau.

§. 87.

2. Bleioxyd.

a. Auflösung.

Die Verbindungen des Bleioxyds sind kleinerentheils in Wasser löslich. Von den darin unlöslichen wird der gröfsere Theil, ebenso wie das reine Oxyd und das metallische Blei, von verdünnter Salpetersäure aufgenommen. (Wendet man dieselbe zu concentrirt an, so erfolgt weder vollständige Zersetzung, noch vollständige Lösung, weil das salpetersaure Bleioxyd in concentrirter Salpetersäure unlöslich ist und sonach das zuerst gebildete die noch nicht angegriffenen Theile des zu lösenden Salzes

schützt.) Die Löslichkeitsverhältnisse des Chlorbleies und schwefelsauren Bleioxyds siehe §. 57. Es ist zur Analyse dieser Verbindungen nicht erforderlich, sie zuvor zu lösen, wie sogleich gezeigt werden wird. — Jodblei löst sich nicht in kalter verdünnter Salpetersäure, aber leicht beim Erwärmen unter Abscheidung von Jod. Chromsaures Bleioxyd löst sich ohne Zersetzung nur in Kalilauge. Behufs der Analyse verwandelt man es am besten in Chlorblei, siehe unten.

b. Bestimmung.

Das Blei kann nach §. 57. als *Bleioxyd*, *schwefelsaures Bleioxyd*, *Schwefelblei*, *Chlorblei* und endlich als *Bleioxyd + Blei* bestimmt werden.

Man kann zweckmäfsig verwandeln in

1. Bleioxyd:

a. durch Fällung: Die in Wasser löslichen Bleisalze und diejenigen unlöslichen, deren Säure beim Auflösen in Salpetersäure entfernt wird.

b. durch Glühen:
α. Bleioxydsalze mit leichtflüchtigen oder zersetzbaren unorganischen Säuren. —
β. Bleisalze mit organischen Säuren.

2. Schwefelsaures Bleioxyd:

a. durch Fällung: Die in Wasser unlöslichen, in Salpetersäure löslichen Salze, deren Säure sich aus der Lösung nicht entfernen lässt.

b. durch Abdampfen:
α. Sämmtliche Oxyde des Bleies, sowie die Bleioxydsalze mit flüchtigen Säuren, ferner Jod- und Brom-Blei.
β. Manche organische Bleiverbindungen.

3. Chlorblei:
Chromsaures Bleioxyd, Jod- und Brom-Blei.

4. Bleioxyd + Blei:
Viele organische Bleiverbindungen.

5. Schwefelblei:
Sämmtliche gelöste Bleisalze bei Scheidungen.

In dieser übersichtlichen Darstellung sind für die verschiedenartigen Bleiverbindungen die Formen angegeben, in welche man sie behufs der Bleibestimmung zweckmäfsig überführt. Es

soll jedoch damit nicht gesagt sein, dass nicht auch andere Verbindungen als die speciell verzeichneten, nach der oder jener Methode zweckmäfsig bestimmt werden könnten, — so lassen sich z. B. sämmtliche sub 1. genannten Verbindungen auch als schwefelsaures Bleioxyd, alle sub 1., 2. und 4. angeführten als Schwefelblei bestimmen etc. — Chlorblei verwandelt man, sofern man nicht vorzieht, es in Wasser zu lösen, behufs seiner Analyse am zweckmäfsigsten durch Reduction mit Wasserstoffgas nach der §. 86. für Chlorsilber angegebenen Methode in metallisches Blei. Man trage dabei Sorge, es nicht zu stark zu erhitzen, weil sich sonst etwas Chlorblei verflüchtigt. — Die Bleisuperoxyde gehen durch Glühen in Bleioxyd über. Dieser Umstand giebt ein Mittel zu ihrer Analyse, wie auch zu ihrer Auflösung an die Hand. Ohne Glühen bringt man sie am einfachsten in Lösung durch Behandeln mit verdünnter Salpetersäure unter Zusatz von etwas Alkohol. — Die Analyse des schwefelsauren und chromsauren Bleioxyds, wie auch die des Jod- und Brombleies siehe bei den betreffenden Säuren.

1. *Bestimmung des Bleies als Bleioxyd.*

a. Durch Fällung.

α. Durch Fällung als kohlensaures Bleioxyd.

Man versetzt die mäfsig verdünnte Lösung mit kohlensaurem Ammoniak im geringen Ueberschuss, fügt etwas kaustisches Ammoniak hinzu, erwärmt gelinde und filtrirt nach einiger Zeit ab. Man wäscht alsdann mit reinem Wasser aus, trocknet und glüht in einem Porzellantiegel, nachdem man das Filter auf dessen Deckel verbrannt hat. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 57. Die Resultate fallen sehr befriedigend, in der Regel um ein Geringes zu niedrig aus. Der Verlust rührt daher, dass das kohlensaure Bleioxyd nicht absolut unlöslich ist, namentlich in Flüssigkeiten, welche reich an Ammoniaksalzen sind (Vers. Nr. 35). — Man wähle ein kleines dünnes Filter und trage Sorge, den Niederschlag so vollständig vom Filter zu trennen als möglich, damit man nicht einen weiteren Verlust dadurch erleide, dass ein Theilchen des Oxyds beim Einäschern zu Metall reducirt werde.

β. Durch Fällung als kleesaures Bleioxyd.

Man versetzt die Lösung mit oxalsaurem Ammoniak im Ueberschuss und fügt Ammoniak hinzu bis zum geringen Vorwalten, lässt absitzen, filtrirt und verfährt wie in *α*. Der Porzellantiegel

bleibt, während man den Niederschlag glüht, unbedeckt. In Betracht der Genauigkeit steht diese Methode der vorigen gleich.

b. Durch Glühen.

Verbindungen wie kohlensaures oder salpetersaures Bleioxyd glüht man behutsam in einem Porzellantiegel, bis sie an Gewicht nicht mehr abnehmen. — In welcher Weise man Bleisalze mit organischen Säuren in Oxyd überführt, soll in diesem §. sub 4. gezeigt werden.

2. *Bestimmung des Bleies als schwefelsaures Bleioxyd.*

a. Durch Fällung.

α. Man versetzt die nicht zu verdünnte Auflösung mit mäfsig verdünnter reiner Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, mischt das doppelte Volum Weingeist hinzu, lässt einige Stunden absitzen, filtrirt, wäscht mit Weingeist aus, trocknet und glüht nach der §. 31. angegebenen Methode. Man kann zwar bei gehöriger Vorsicht das Glühen in einem Platintiegel vornehmen, die Anwendung eines dünnen Porzellantiegels ist jedoch räthlicher. — Man beobachte ferner die oben bei 1. a. angegebenen Vorsichtsmafsregeln.

β. Im Falle der Zusatz von Alkohol nicht angeht, setze man einen nicht zu geringen Ueberschuss von Schwefelsäure zu, filtrire den Niederschlag nach längerem Absitzen geradezu ab, wasche mit Wasser, dem man einige Tropfen Schwefelsäure zugesetzt hat, aus, verdränge zuletzt die saure Flüssigkeit durch mehrmaliges Waschen mit Weingeist und verfahre wie oben.

Eigenschaften des Niederschlages §. 57. Die Methode giebt bei dem Verfahren *α.* sehr genaue Resultate, kaum weniger genaue bei dem Verfahren *β.*, sofern man die angegebene Vorschrift genau befolgt. — Versäumt man es jedoch, einen gehörigen Ueberschuss von Schwefelsäure zuzusetzen, so wird, z. B. bei Gegenwart von Ammoniaksalzen, Salpetersäure etc., das Blei nicht vollständig ausgefällt, und wäscht man mit reinem Wasser aus, so lösen sich merkliche Spuren des Niederschlages wieder auf. — Diese Umstände haben veranlasst, dass man bisher die Methode *β.* für wenig genau hielt.

b. Durch Abdampfen.

α. Man bringt die abgewogene Substanz in ein gewogenes Schälchen, löst sie in schwacher Salpetersäure, fügt mäfsig verdünnte reine Schwefelsäure im geringen Ueberschuss zu, verdampft bei gelinder Wärme, zuletzt im Sandbade über der Lampe,

bis alle überschüssige Schwefelsäure entwichen ist. Die Operation kann, wenn keine organische Substanz zugegen ist, ganz getrost in einem Platinschälchen vorgenommen werden, im andern Falle wählt man ein leichtes Porzellanschälchen. Die Resultate fallen bei vorsichtigem Abdampfen völlig genau aus.

β. Um organische Bleiverbindungen in schwefelsaures Bleioxyd zu verwandeln, übergiefst man sie in einem Porzellantiegel mit reiner concentrirter Schwefelsäure im Ueberschuss, verdampft vorsichtig im wohlbedeckten Tiegel, bis alle Schwefelsäure entwichen, glüht und wägt. Sollte der Rückstand bei einmaligem Abdampfen nicht ganz weifs sein, so befeuchtet man nochmals mit Schwefelsäure und wiederholt die Operation. — Die Resultate fallen bei gehöriger Vorsicht genau aus, in der Regel erleidet man aber einen geringen Verlust, indem mit dem entweichenden schwefligsauren und kohlensauren Gas leicht Spuren des Salzes hinweggeführt werden. —

3. *Bestimmung als Chlorblei.*

Bei einigen Scheidungen bestimmt man das Blei als Chlorblei, indem man die Auflösung mit überschüssiger Salzsäure versetzt, im Wasserbade stark einengt, den Rückstand mit absolutem Alkohol, dem man etwas Aether zugemischt hat, behandelt, absitzen lässt, abfiltrirt, trocknet und gelinde erhitzt. Das Erhitzen darf nicht bis zum Glühen gesteigert werden, sonst verflüchtigt sich etwas Chlorblei. Im Uebrigen wird die Operation nach der in 1. *α.* angegebenen Weise ausgeführt. —

4. *Bestimmung als Bleioxyd + Blei.*

Man erhitzt die organische Bleiverbindung (1 — 2 Grm.) in einem kleinen gewogenen Porzellanschälchen ganz gelinde und zwar lässt man die Hitze zuerst auf den Rand des Schälchens wirken, so dass die stattfindende Zersetzung an einer Seite ihren Anfang nimmt und langsam fortschreitet. Wenn die ganze Masse zersetzt ist, erhitzt man etwas stärker, bis man kein verglimmendes Theilchen mehr bemerkt und bis der Rückstand als ein kohlefreies Gemenge von Bleioxyd und Bleikügelchen erscheint. Man wägt denselben nunmehr, erwärmt ihn alsdann mit Essigsäure, bis das Oxyd vollständig gelöst ist, was leicht erfolgt, wäscht durch Decantation aus, giefst zuletzt ab, erwärmt bis zum Entfernen des Wassers und wägt das rückbleibende metallische Blei. Zieht man sein Gewicht von dem erst erhaltenen ab, so erfährt man die Menge des im Rückstand enthalten gewesenen Oxyds.

Berechnet man dessen Gehalt an Metall und addirt ihn zu dem Gewichte des direct erhaltenen Bleies, so bekommt man die Totalmenge des in der Verbindung enthaltenen Metalls.

Man hat bei diesem Verfahren zwei Umstände besonders zu beobachten; einmal muss man die Zersetzung langsam einleiten, denn bei rascher Verbrennung der Kohle und des Wasserstoffs der Verbindung auf Kosten des Sauerstoffs im Bleioxyd entsteht eine so hohe Temperatur, dass sich Blei in sichtbaren Dämpfen verflüchtigt, — und ferner muss man Sorge tragen, dass keine Kohle im Rückstande bleibt, was man beim Behandeln mit Essigsäure mit Gewissheit erfährt. Die Vernachlässigung des ersten Umstandes erniedrigt, die des letzten erhöht die zu findende Zahl. Die Methode ist im Uebrigen sehr bequem und ihre Resultate bei vorsichtiger Ausführung recht genau.

In der neuesten Zeit hat Dulk folgende Modification des ursprünglich von Berzelius herrührenden Verfahrens angegeben. Man glüht die Verbindung in einem bedeckten Porzellantiegel gelinde bis zum vollständigen Verkohlen der organischen Substanz, lüftet alsdann den Deckel und rührt mit einem Eisendraht um. Die Masse kommt in's Erglühen, es entsteht ein Gemenge von Blei und Bleioxyd, welches noch unverbrannte Kohle enthalten kann. Man legt nun einige Krystalle von salpetersaurem Ammoniak in den Tiegel, welchen man zuvor aus der Flamme entfernt hat, und bedeckt ihn. Das Salz schmilzt, oxydirt das Blei und verwandelt es theilweise in salpetersaures Oxyd. Man glüht nun den Tiegel, bis keine Dämpfe von Untersalpetersäure mehr sichtbar sind und wägt das erhaltene Oxyd. — Bei diesem Verfahren ist man sicher, dass alle Kohle verbrannt wird, auch spart man eine Wägung. Seine Genauigkeit hat Dulk nachgewiesen. Es verdient also empfohlen zu werden.

5. *Bestimmung des Bleies als Schwefelblei.*

α. Dieselbe geschieht genau in der nämlichen Weise und mit derselben Genauigkeit, wie die des Schwefelsilbers, nur darf man bei Fällung aus sauren Lösungen nicht erwärmen, sonst löst sich wieder ein Theil des Schwefelbleies auf. Eigenschaften des Niederschlages §. 57.

β. Ist der Niederschlag verunreinigt durch mit niedergefallenen Schwefel, so dass er nicht als Schwefelblei gewogen werden kann, so verwandelt man ihn auf folgende Weise in schwefelsaures Bleioxyd. Man trocknet im Filter, schüttet den Inhalt in ein Becherglas, in welches man dann auch das Filter wirft, und

setzt tropfenweise reine rauchende Salpetersäure zu, indem man das Glas mit einer Glasplatte bedeckt hält. Nach beendigter Oxydation erwärmt man eine Zeit lang gelinde, bringt den Inhalt des Becherglases in ein kleines Porzellanschälchen, spült nach, fügt einige Tropfen reine Schwefelsäure hinzu, verdampft vorsichtig und glüht zuletzt. Die Genauigkeit des Resultates hängt ganz von der angewendeten Sorgfalt ab. — Nimmt man zur Oxydation keine rauchende Säure, so scheidet sich Schwefel ab, der sich beim Erwärmen mit Salpetersäure nur äufserst langsam oxydirt.

§. 88.

3. Quecksilberoxydul.

a. Auflösung.

Das Quecksilberoxydul und seine Verbindungen löst man zum Behufe der Quecksilberbestimmung stets am zweckmäfsigsten in der Weise auf, dass man eine Oxydlösung bekommt, weil es schwierig ist, sie so zu lösen, dass man eine völlig von Oxyd freie Oxydullösung erhält. Man erwärmt sie demzufolge zuerst eine Zeit lang mit überschüssiger Salpetersäure, setzt etwas Salzsäure zu und fährt mit dem Erwärmen fort, bis man eine völlig klare Lösung erlangt hat. Auf diese Weise können alle Quecksilberoxydulverbindungen, wie auch das metallische Quecksilber in Lösung gebracht werden.

b. Bestimmung.

Dem Gesagten zufolge kommt die Bestimmung des Quecksilberoxyduls mit der des Quecksilberoxyds überein und wir können daher auf den folgenden Paragraphen verweisen. Wie man Quecksilberoxydul neben Oxyd bestimmt, wird im §. 127. gezeigt werden.

§. 89.

4. Quecksilberoxyd.

a. Auflösung.

Das Quecksilberoxyd und die in Wasser unlöslichen Verbindungen desselben werden in Salzsäure gelöst, Quecksilbersulfid erwärmt man mit Salzsäure und fügt Salpetersäure hinzu bis zur erfolgten Lösung.

b. Bestimmung.

Das Quecksilber kann nach §. 58. als *metallisches Quecksil-*

ber, *Quecksilberchlorür* oder *Quecksilbersulfid* bestimmt werden; bei Scheidungen bestimmt man es zuweilen auch als Glühverlust.

Die drei ersten Bestimmungsarten lassen sich in allen Fällen anwenden. Die Methode, das Quecksilber als Sulfid zu bestimmen, verdient ihrer Genauigkeit, Einfachheit und leichten Ausführbarkeit wegen in den meisten Fällen den Vorzug.

1. *Bestimmung als metallisches Quecksilber.*

Dieselbe kann ausgeführt werden:

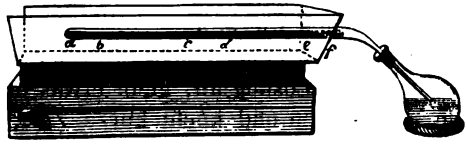
a. Auf trocknem Wege.

Man bringt in ein, $1\frac{1}{2}$ Fufs langes, 3—4 Linien weites, hinten zugeschmolzenes Rohr von schwer schmelzbarem Glase hinten hin eine zwei Zoll betragende Schicht trocknes Kalkhydrat, darauf das innige Gemenge der zu analysirenden Quecksilberverbindung mit einem Ueberschuss von Natronkalk (§. 40. 4.), sodann den Natronkalk, mit dem man den Mischungsmörser nachgespült hat, ferner eine Schicht reinen Natronkalk und endlich einen lockern Pfropf von reinem Asbest, zieht alsdann die Röhre vorn aus und biegt sie in einem etwas stumpfen Winkel um. — Die Manipulationen beim Mischen und Einfüllen sind dieselben, welche bei der organischen Analyse (§. 149.) angewendet werden, daher dieselben hier nicht ausführlicher beschrieben worden sind.

Die so zugerichtete Röhre legt man, nachdem man durch Aufklopfen derselben einen Kanal über der Füllung erzeugt hat, in einen Verbrennungsofen, und senkt die Spitze in einen Wasser enthaltenden Kolben, so dass die Oeffnung durch das Wasser halb geschlossen ist.

Die Anordnung des Apparates wird durch Figur 33. veranschaulicht.

Fig. 33.



a — *b* enthält Kalkhydrat, *b* — *c* die Mischung, *c* — *d* den zum Nachspülen verwendeten, *d* — *e* reinenNatronkalk, *e* — *f* den Asbestpfropf.

Man umgiebt die Röhre wie bei einer organischen Analyse von *e* nach *a* langsam fortschreitend mit glühenden Kohlen, treibt zuletzt durch Erhitzung des im hinteren Theile der Röhre liegen-

den Kalkhydrats den letzten Rest der Quecksilkerdämpfe aus der Röhre, schneidet, noch während dieselbe im vollen Glühen ist, den Hals bei *f* ab, spült den abgeschnittenen Theil mit Hülfe einer Spritzflasche in den Kolben vollständig ab, vereinigt die überdestillirten Quecksilberkügelchen durch Umschütteln, giefst nach längerem Stehen das ganz klare Wasser ab, das Quecksilber aber in einen gewogenen Porzellantiegel, nimmt den gröfsten Theil des noch dabei befindlichen Wassers mit Löschpapier weg und trocknet zuletzt unter einer Glocke neben Schwefelsäure, bis das Gewicht constant bleibt. Wärme darf nicht angewendet werden. Eigenschaften des Quecksilbers §. 58.

Diese Methode kann auch bei organischen Verbindungen angewendet werden. — Die Genauigkeit der Resultate ist von der Sorgfalt bei der Ausführung geradezu abhängig. — Dieselbe wird auf die Spitze getrieben durch Anwendung des etwas complicirteren Verfahrens, welches Erdmann und Marchand zum Behufe der Atomgewichtsbestimmung des Quecksilbers und Schwefels angewendet haben, und hinsichtlich dessen ich auf die Originalarbeit verweisen muss. Journ. f. prakt. Chem. XXXI. S. 385., auch: Pharmaceut. Centralblatt. 1844. S. 354.

b. Auf nassem Wege.

Man fällt die mit freier Salzsäure versetzte, von etwa anwesender Salpetersäure durch wiederholtes Abdampfen mit Salzsäure befreite, in einem Kolben befindliche Lösung mit einer klaren, freie Salzsäure enthaltenden Auflösung von Zinnchlorür, welche man im Ueberschuss zusetzt; kocht kurze Zeit und lässt erkalten.

Die nach längerem Stehen völlig klar gewordene Flüssigkeit giefst man von dem metallischen, im günstigen Falle zu einer Kugel zusammengeflossenen Quecksilber ab, wäscht dieses durch Decantation erst mit Salzsäure enthaltendem, dann mit reinem Wasser ab und bestimmt es sodann wie in a.

Haben sich die Quecksilbertheilchen nicht zu einer Kugel vereinigt, so giefst man die klare Lösung ab, giebt etwas mäfsig verdünnte Salzsäure in den Kolben und kocht kurze Zeit, wodurch man seinen Zweck in der Regel bald erreicht. — Eigenschaften des Quecksilbers §. 58. —

Statt des Zinnchlorürs kann man sich auch anderer Reductionsmittel, so der phosphorigen Säure, der schwefligen Säure etc. bedienen.

Diese Methode giebt nur bei sehr sorgfältiger Ausführung genaue Resultate. In der Regel wird zu wenig erhalten, vergleiche Versuch No. 61. (Derselbe rührt nicht von mir selbst, sondern von einem meiner Schüler her.) Der Verlust ist jedoch nicht in der Methode begründet, wie gewöhnlich angenommen wird, d. h. er rührt nicht von dem beim Kochen und Trocknen verdampfenden Quecksilber her (Vers. No. 42), sondern seine Ursache ist die, dass man in der Regel das Quecksilber nicht ganz vollständig absitzen lässt und überhaupt durch Mangel an Sorgfalt beim Decantiren, Abtrocknen mit Papier etc. Verlust veranlasst.

2. *Bestimmung als Quecksilberchlorür.*

Man versetzt die Quecksilberlösung mit Salzsäure, sofern sie solche noch nicht enthält, fügt Kalilauge zu, bis der Ueberschuss der Säure beinahe, aber noch nicht ganz, gesättigt ist, vermischt mit einer Lösung von ameisensaurem Natron im Ueberschuss und stellt 4 Tage lang an einen 60 bis 80° C. warmen Ort. Nach dieser Zeit filtrirt man die Lösung von dem gefällten Quecksilberchlorür ab und bringt dieses auf ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter. Das Filtrat lässt man nochmals 24 Stunden bei 60 bis 80° C. stehen. Bildet sich in dieser Zeit wiederum ein Niederschlag von Calomel, so filtrirt man denselben zum ersten und lässt das Filtrat noch einmal in der Wärme stehen, — bleibt hingegen das Filtrat klar, so ist man sicher, alles Quecksilber auf dem Filter zu haben. Man wäscht alsdann aus, trocknet bei 100° und wägt. — Uebersteigt die Temperatur 80° um ein Erhebliches, so fällt der Niederschlag durch eingemengtes Quecksilber grau aus. Der Versuch ist in solchem Falle zu verwerfen.

Diese Methode schreckt durch ihre Langwierigkeit ab und giebt nur bei gröfster Vorsicht genaue Resultate. — Wirklichen Werth hat sie nur für die Scheidung des Quecksilbers von einigen anderen Metallen.

3. *Bestimmung als Quecksilbersulfid.*

a. Hat man eine von Salpetersäure freie Quecksilberoxydlösung, so macht man sie, wenn sie es noch nicht ist, mit ein wenig Salzsäure sauer, bringt sie in eine mit einem Glasstopfen verschliefsbare Flasche und versetzt mit frisch bereitetem klaren und gesättigten Schwefelwasserstoffwasser im geringen Ueberschuss, so dass nach dem Umschütteln der Geruch nach Schwefelwasserstoff deutlich hervortritt, verstopft die Flasche und lässt absitzen.

b. Ist der Quecksilbergehalt so bedeutend, dass man eine zu grofse Menge Schwefelwasserstoffwasser nöthig hätte, so leitet man in die mäfsig verdünnte Lösung gewaschenes Schwefelwasserstoffgas (§. 36. 2.).

c. Enthält die Lösung Salpetersäure, so versetzt man sie mit Kali, bis dieselbe fast abgestumpft ist (die Säure muss jedoch noch vorwalten), fügt alsdann eine klare Cyankaliumlösung im Ueberschuss zu und fällt das Quecksilber aus dieser Lösung durch Schwefelwasserstoffwasser, durch eingeleitetes Gas oder auch durch farbloses Schwefelammonium.

Nach dem Absitzen filtrirt man den Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn rasch mit kaltem Wasser aus, trocknet bei 100° und wägt.

Sollte durch irgend eine Veranlassung, z. B. durch die Gegenwart von Eisenoxyd, Chromsäure etc. der Niederschlag freien Schwefel enthalten, so bringt man ihn noch feucht sammt dem Filter in einen kleinen Kolben, erwärmt ihn darin mit Salzsäure und fügt tropfenweise Salpetersäure zu, bis der ausgeschiedene Schwefel eine rein gelbe Farbe angenommen hat, man verdünnt alsdann mit Wasser, filtrirt und fällt neuerdings als Schwefelquecksilber und zwar nach c.

Eigenschaften des Niederschlages siehe §. 58.

Diese Methode verdient nach meiner Erfahrung vor den übrigen den Vorzug. Ihre Resultate sind bei gehöriger Sorgfalt höchst genau.

§. 90.

5. Kupferoxyd.

a. Auflösung.

Die meisten Verbindungen des Kupferoxyds lösen sich in Wasser. Das metallische Kupfer, das Oxyd und seine in Wasser unlöslichen Salze löst man in verdünnter Salpetersäure. Schwefelkupfer erwärmt man so lange mit mäfsig verdünnter Salpetersäure, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb erscheint. Durch Zusatz von etwas Salzsäure kann man die vollständige Zersetzung sehr beschleunigen.

b. Bestimmung.

Das Kupfer wird nach §. 59. in der Regel als Oxyd gewo-

gen In diese Form bringt man es entweder geradezu durch Fällung oder Glühen, oder nach vorhergegangener Fällung als Schwefelkupfer. — Aufser diesen Methoden kann man noch ein anderes Verfahren zur Bestimmung des Kupfers anwenden, bei welchem man seine Menge aus der Gewichtsabnahme von metallischem Kupfer erfährt, welches man mit der Kupferoxydlösung bis zu ihrer Ueberführung in Oxydullösung in Berührung gebracht hat.

Man kann bestimmen

1. Als Kupferoxyd:

a. durch Fällung als solches:

α. direct: Sämmtliche in Wasser lösliche Kupferoxydsalze, sowie diejenigen unlöslichen, deren Säuren sich beim Auflösen in Salpetersäure entfernen lassen, sofern keine nichtflüchtige organische Substanz zugegen ist.

β. nach vorhergegangenem Glühen der Verbindung: Die in *α.* genannten Salze, sofern eine nichtflüchtige organische Substanz beigemischt ist; also namentlich Kupfersalze mit nicht flüchtigen organischen Säuren.

b. durch Fällung als Schwefelkupfer: Sämmtliche Verbindungen ohne Ausnahme.

c. durch Glühen: Die Sauerstoffsalze mit leicht flüchtigen oder in der Hitze leicht zersetzbaren Säuren (kohlensaures, salpetersaures Kupferoxyd).

2. Mittelst metallischen Kupfers: Sämmtliche Kupferoxydverbindungen ohne Ausnahme.

Die Methode 2. ist namentlich für technisch-chemische Zwecke sehr geeignet.

1. *Bestimmung als Kupferoxyd.*

a. Durch directe Fällung als solches.

α. Aus neutraler oder saurer Lösung.

Man erhitzt die am zweckmäfsigsten in einer Porzellanschale befindliche, ziemlich verdünnte Kupferlösung zum anfangenden Kochen, fügt reine etwas verdünnte Kalilauge zu, so lange ein Niederschlag entsteht, erhält noch einige Minuten bei einer dem Siedepunkte nahen Temperatur, lässt kurze Zeit absitzen

und bringt dann erst die Flüssigkeit, zuletzt den Niederschlag auf ein Filtrum, wäscht ihn mit heifsem Wasser vollkommen aus, trocknet und glüht in einem Platintiegel nach §. 31. Nach heftigem Glühen und nachdem man die Filterasche mit dem Inhalt des Tiegels vereinigt hat, bringt man diesen unter eine Glocke neben Schwefelsäure, stellt ihn auf die Wage, wenn er sich noch ein wenig warm anfühlt und wägt möglichst schnell.

Sollten sich Theilchen des Kupferoxyds so fest an die Schale angesetzt haben, dass sie auf mechanische Weise sich nicht wegbringen lassen (was jedoch bei genauer Befolgung der oben beschriebenen Methode nicht leicht der Fall sein wird), so löst man dieselben nach vollständigem Auswaschen der Schale mit ein Paar Tropfen Salpetersäure und dampft die so erhaltene Lösung über dem Oxyd ab, bevor man dasselbe glüht.

Eigenschaften des Niederschlages §. 59. Die Methode giebt bei genauer Befolgung der gegebenen Regeln ganz genaue Resultate.

Bei Nichtbeachtung der gegebenen Regeln kann das Resultat zu hoch oder zu niedrig ausfallen. So schlägt sich nicht alles Kupferoxyd nieder, wenn man eine concentrirte Lösung fällt, — so bleibt der Niederschlag kalihaltig, wenn man nicht sehr sorgfältig mit heifsem Wasser auswäscht, — so erhält man ein zu grofses Gewicht, wenn man den geglühten Niederschlag vor dem Wägen eine Zeit lang an der Luft stehen lässt etc. vergl. §. 59. —

Man mache es sich zur Regel, die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit mit Schwefelwasserstoffwasser auf einen Kupfergehalt zu prüfen. Erfolgt hierdurch Bräunung oder Niederschlag, während man doch genau nach Angabe gefällt hat, so ist ein Gehalt der Flüssigkeit an organischer Substanz die Ursache. Man engt in diesem Falle Filtrat und Waschwasser durch Abdampfen ein, fällt mit Schwefelwasserstoffwasser, verfährt mit dem ausgewaschenen Schwefelkupfer nach c. und filtrirt das erhaltene Oxyd zur Hauptmenge.

β. Aus alkalischer Lösung.

Auch aus ammoniakalischer Auflösung kann das Kupferoxyd durch Kali gefällt werden. Man verfährt in der Hauptsache wie in α. Nach dem Fällen erhitzt man, bis die über dem Niederschlage stehende Flüssigkeit völlig farblos geworden und filtrirt alsdann so rasch wie möglich ab. Lässt man die Flüssigkeit mit dem Niederschlage erkalten, so löst sich wieder ein wenig von demselben auf und man erleidet Verlust.

b. Durch Fällung als Oxyd nach vorhergegangenem Glühen der Substanz.

α. Man erhitzt in einem Porzellantiegel bis zur Zerstörung der organischen Substanz, löst den Rückstand in verdünnter Salpetersäure, filtrirt, wenn nöthig, und verfährt nach a. *α.* oder (nach vorhergegangenem Abdampfen) nach d. —

β. Bei Kupfersalzen mit organischen Säuren lässt sich die Bestimmung häufig auch in der Art vornehmen, dass man den geglühten Rückstand mit Salpetersäure befeuchtet, eindampft, nochmals befeuchtet, wieder eindampft und endlich vorsichtig glüht.

Man hat bei dieser letzteren Methode aus dem §. 74. 2. b. angeführten Grunde in der Regel einen unbedeutenden Verlust.

c. Durch Fällung als Schwefelkupfer.

Man versetzt die Lösung, je nach der Menge des Kupfers, entweder mit starkem Schwefelwasserstoffwasser, oder man fällt sie durch Einleiten von Schwefelwasserstoffgas, filtrirt rasch ab, wäscht den Niederschlag ohne Pause mit schwefelwasserstoffhaltigem Wasser aus, und trocknet ihn im Filter. Alsdann schüttet man dessen Inhalt in ein Becherglas, verbrennt das Filter in einem kleinen Porzellanschälchen, vereinigt die Asche mit dem Niederschlage, übergiefst mit mäfsig verdünnter Salpetersäure, setzt etwas Salzsäure zu und erwärmt gelinde, bis der ausgeschiedene Schwefel rein gelb geworden. Man verdünnt nun mit Wasser, filtrirt und fällt nach a.

d. Durch Glühen.

Man erhitzt das zu zersetzende Salz in einem Platin- oder Porzellantiegel bei anfangs ganz gelinder, allmälig zum heftigen Glühen gesteigerter Hitze und wägt den Rückstand. Resultate bei gehöriger Vorsicht sehr genau.

2. *Bestimmung mittelst metallischen Kupfers.*

a. Man bringt die Kupferoxydlösung in ein mit einem Glasstopfen verschliefsbares Glas, fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu, so dass man eine klare lasurblaue Lösung bekommt, füllt das Glas mit ausgekochtem Wasser beinahe voll, stellt einen völlig blanken, genau gewogenen Kupferstreifen hinein, verstopft fest und lässt bei gewöhnlicher Temperatur stehen, bis die Flüssigkeit völlig farblos geworden. Man nimmt alsdann den Kupferstreifen heraus, spült ihn ab, trocknet und wägt ihn. Sein Gewichtsver-

lust giebt die Menge des in der Lösung enthalten gewesenen Kupfers und zwar bei sorgfältiger Ausführung mit grofser Genauigkeit an. — Unangenehm ist der Umstand, dass der Versuch 3—4 Tage und oft noch länger dauert. — Dass bei dieser Bestimmung in der Flüssigkeit neben dem Kupfer keine Metalle aufgelöst sein dürfen, die durch Kupfer gefällt werden, liegt auf der Hand.

b. Hat man eine von Salpetersäure freie Kupferchloridlösung, so kann man ihren Kupfergehalt auch in der Weise bestimmen, dass man sie, in ziemlich verdünntem Zustande und mit freier Salzsäure versetzt, in einem langhalsigen Kolben mit einem gewogenen Kupferstreifen gelinde kocht, bis die Lösung farblos geworden, alsdann den Kupferstreifen herausnimmt, gut abspült, trocknet und wägt.

Dieses Verfahren ist fördernder aber minder genau, als das sub 2. a. angegebene.

§. 91.

6. Wismuthoxyd.

a. Auflösung.

Das metallische Wismuth, das Oxyd und alle sonstigen Wismuthverbindungen löst man am zweckmäfsigsten in mehr oder weniger verdünnter Salpetersäure.

b. Bestimmung.

Das Wismuth wird nach §. 60. als Oxyd gewogen. In diese Form führt man die Verbindungen entweder durch Fällung als kohlensaures Salz oder durch Glühen über. Der ersteren lässt man zuweilen eine Abscheidung als Schwefelwismuth vorhergehen.

Man führt über

In Wismuthoxyd:

a. *durch Fällung als kohlensaures Wismuthoxyd.* Sämmtiche Wismuthverbindungen, welche sich in Salpetersäure zu salpetersaurem Wismuthoxyd lösen, so dass gleichzeitig keine andere Säure in der Lösung bleibt.

b. *durch Glühen.*

α. Wismuthsalze mit leichtflüchtigen Sauerstoffsäuren.

β. Wismuthsalze mit organischen Säuren.

c. *durch Fällung als Schwefelwismuth.*

Die Verbindungen des Wismuths in allen Fällen, in welchen sie nicht nach a. oder b. in Oxyd übergeführt werden können.

Bestimmung des Wismuths als Oxyd.

a. Durch Fällung als kohlensaures Wismuthoxyd.

Man versetzt die Wismuthlösung, nachdem man sie, sofern sie zu concentrirt sein sollte, mit Wasser verdünnt hat, mit kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss (ob durch die Verdünnung mit Wasser basisch salpetersaures Wismuthoxyd niedergeschlagen worden ist oder nicht, ist für die Bestimmung völlig gleichgültig), erhitzt eine kurze Zeit bis fast zum Kochen, filtrirt alsdann, trocknet und glüht. Man verfährt hierbei genau wie beim Glühen des kohlensauren Bleioxyds §. 87. Das kohlensaure Wismuthoxyd geht durch das Glühen in reines Oxyd über. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 60. — Die Methode giebt, wenn die angegebenen Bedingungen ihrer Zulässigkeit erfüllt sind, sehr genaue Resultate. Dieselben sind in der Regel um ein Unbedeutendes zu gering, da das kohlensaure Wismuthoxyd in kohlensaurem Ammoniak nicht absolut unlöslich ist. — Würde man auf die angegebene Art das Wismuth aus einer Schwefelsäure oder Salzsäure enthaltenden Lösung fällen, so bekäme man ein unrichtiges Resultat, weil im ersten Falle das Oxyd einen Gehalt an basisch schwefelsaurem Salze, im letzten von basischem Chlorwismuth haben würde. — Filtrirte man den Niederschlag ohne zu erwärmen ab, so würde man einen bedeutenden Verlust erleiden, weil in dem Falle sich noch nicht alles basisch kohlensaure Wismuthoxyd ausgeschieden hätte (Vers. No. 62).

b. Durch Glühen.

α. Verbindungen wie kohlensaures oder salpetersaures Wismuthoxyd glüht man in einem Porzellantiegel, bis sie an Gewicht nicht mehr abnehmen.

β. Bei Verbindungen mit organischen Säuren verfährt man wie bei den entsprechenden Kupferoxydverbindungen §. 90. 1. b. β.

c. Durch Fällung als Schwefelwismuth.

Man fällt die verdünnte Lösung mit Schwefelwasserstoff-Was-

ser oder Gas. (Dem zum Verdünnen bestimmten Wasser setzt man etwas Essigsäure zu, so dass kein basisches Salz gefällt wird.) Den Niederschlag filtrirt man und wäscht ihn aus; — oder man versetzt mit Ammoniak bis zur Abstumpfung der freien Säure, dann mit Schwefelammonium im Ueberschuss.

Hätte man die feste Ueberzeugung, dass mit dem Schwefelwismuth kein freier Schwefel gefällt worden ist, so könnte man es als solches wägen. Da man aber bei Wismuthverbindungen meist mit sehr sauren, salpetersäurehaltigen Lösungen zu thun hat, so dass leicht etwas Schwefelwasserstoff zersetzt werden kann, so ist es am sichersten, das Schwefelwismuth in Oxyd zu verwandeln.

Man bringt zu diesem Behuf das Filter mit dem Niederschlage nach dem Auswaschen noch feucht in ein Becherglas, erwärmt mit mäfsig starker Salpetersäure bis zur völligen Zersetzung, verdünnt mit Wasser, dem man etwas Essigsäure oder Salpetersäure zugesetzt hat, filtrirt, wäscht mit eben solchem Wasser das Filter aus und fällt das Filtrat nach a.

§. 92.

7. Cadmiumoxyd.

a. Auflösung.

Cadmium, Cadmiumoxyd und alle in Wasser unlöslichen Cadmiumverbindungen löst man in Salzsäure oder Salpetersäure.

b. Bestimmung.

Das Cadmium wird nach §. 61. entweder als *Oxyd* oder als *Schwefelcadmium* gewogen.

Man kann verwandeln in

1. Cadmiumoxyd:

a. *durch Fällen.*

Die in Wasser löslichen Verbindungen, — diejenigen unlöslichen, deren Säure beim Auflösen in Salzsäure entfernt wird, — Cadmiumsalze mit organischen Säuren.

b. *durch Glühen.*

Die Cadmiumsalze mit leicht flüchtigen oder leicht zersetzbaren unorganischen Sauerstoffsäuren.

2. Schwefelcadmium:

Sämmtliche Cadmiumverbindungen ohne Ausnahme.

1. *Bestimmung als Cadmiumoxyd.*

a. Durch Fällung.

Man fällt mit kohlensaurem Kali und glüht den ausgewaschenen Niederschlag von kohlensaurem Cadmiumoxyd, wodurch er in reines Oxyd übergeht. Verfahren beim Fällen und Glühen wie bei Zink §. 80. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 61. Genauigkeit und Fehlerquellen wie bei Zink §. 80.

b. Durch Glühen.

Verfahren wie bei Zink §. 80.

2. *Bestimmung als Schwefelcadmium.*

Man fällt neutrale oder saure Lösungen mit Schwefelwasserstoff-Wasser oder Gas, alkalische mit Schwefelammonium, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, wäscht aus, trocknet bei 100° und wägt. — Eigenschaften des Niederschlages §. 61. Resultate genau.

Sollte das Schwefelcadmium freien Schwefel enthalten, so verwandelt man es in salpetersaures Cadmiumoxyd oder Chlorcadmium und fällt als kohlensaures Salz. Verfahren wie bei Zink §. 80. b.

Sechste Gruppe.

Goldoxyd, Platinoxyd, Antimonoxyd, Zinnoxyd, Zinnoxydul, arsenige und Arsenik säure.

§. 93.

1. Goldoxyd.

a. Auflösung.

Metallisches Gold und sämmtliche in Wasser unlösliche Goldndungen erwärmt man mit Salzsäure und fügt nach und nach tersäure zu bis zur erfolgten Lösung.

b. Bestimmung.

as Gold wird nie anders als im reinen Zustande gewogen. en Zustand bringt man seine Verbindungen entweder durch oder durch Fällen als Gold oder Schwefelgold.

Man verwandelt in

Gold:

a. *durch Glühen*:
Sämmtliche Verbindungen des Goldes, in welchen keine an und für sich fixe Säure enthalten ist.

b. *durch Fällung als Gold*:
Alle Verbindungen, ohne Ausnahme, bei denen a. sich nicht anwenden lässt.

c. *durch Fällung als Schwefelgold*:
Goldverbindungen, wenn sie sich mit gewissen anderen Metallen in einer Lösung befinden, behufs der Scheidung.

Bestimmung als metallisches Gold.

a. Durch Glühen.

Man erhitzt in einem bedeckten Porzellan- oder Platintiegel anfangs sehr gelinde, zuletzt zum Glühen und wägt das rückbleibende reine Gold. — Eigenschaften des Rückstandes §. 62. Resultate höchst genau.

b. Durch Fällung als Gold.

α. Ist die Goldlösung frei von Salpetersäure, so versetzt man sie mit etwas Salzsäure, sofern sie noch keine solche im freien Zustande enthält, fügt eine klare Auflösung von schwefelsaurem Eisenoxydul im Ueberschuss zu, erwärmt gelinde ein paar Stunden hindurch, bis sich das gefällte feine Goldpulver abgesetzt hat, filtrirt, wäscht aus, trocknet und glüht nach §. 32. Die Fällung nimmt man am besten in einer Porzellanschale vor, weil man aus einer solchen das schwere feine Pulver leichter abspülen kann, als aus einem Becherglase. — Die Genauigkeit der Resultate hängt lediglich von der Sorgfalt bei der Ausführung ab, denn Fehlerquellen hat die Methode nicht.

β. Enthält die Goldlösung Salpetersäure, so dampft man sie unter von Zeit zu Zeit erneutem Zusatze von Salzsäure im Wasserbade bis zur Syrupsconsistenz ab, nimmt den Rückstand mit Salzsäure enthaltendem Wasser auf und verfährt mit der Lösung nach *α*. Sollte sich der Rückstand nicht klar lösen, d. h. sollte Goldpulver ungelöst bleiben, herrührend von in Chlorür und Gold zerlegtem Chlorid, so ändert dies das Verfahren in keiner Weise.

γ. In Fällen, in welchen man kein Eisen in das Filtrat zu

bekommen wünscht, reducirt man das Gold mit Oxalsäure in folgender Weise. Man versetzt die, nöthigenfalls von Salpetersäure nach β. befreite, in einem Becherglase befindliche Lösung mit oxalsaurem Ammoniak im Ueberschuss, fügt etwas Salzsäure hinzu, falls solche noch nicht zugegen sein sollte, und stellt das Glas mit einer Glasplatte bedeckt 2 Tage an einen mäfsig warmen Ort. Nach dieser Zeit findet sich alles Gold in gelben Blättchen ausgeschieden, welche man abfiltrirt, wäscht, trocknet und glüht.

c. Durch Fällung als Schwefelgold.

Man leitet in die verdünnte Lösung Schwefelwasserstoff im Ueberschuss, filtrirt den Niederschlag ohne zu erwärmen rasch ab und glüht ihn nach dem Trocknen in einem Porzellan- oder Platintiegel. Eigenschaften des Niederschlages §. 62. — Fehlerquellen keine. —

§. 94.

2. Platinoxyd.

a. Auflösung.

Metallisches Platin, sowie sämmtliche in Wasser unlösliche Platinverbindungen löst man durch Digestion mit Königswasser in gelinder Wärme.

b. Bestimmung.

Das Platin wird unter allen Umständen im reinen Zustande gewogen. Man führt es in denselben entweder durch Fällung als Kalium-Platinchlorid, Ammonium-Platinchlorid oder Schwefelplatin, oder durch Glühen über.

Sämmtliche Platinverbindungen lassen sich in den meisten Fällen auf jede der angeführten Weisen in Platin überführen. Welche in speciellen Fällen die zweckmäfsigste ist, ergiebt die Betrachtung der Umstände leicht. Wenn sie zulässig ist, verdient die Ueberführung in Platin durch blofses Glühen den Vorzug. Die Fällung als Schwefelplatin wendet man nur bei Scheidung des Platins von anderen Metallen an. —

Bestimmung als Platin.

a. Durch Fällung als Ammonium-Platinchlorid.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Lösung mit Ammoniak, bis der Ueberschuss der Säure (sofern welcher

vorhanden) gröfstentheils, aber nicht ganz, gesättigt ist, fügt Salmiak im Ueberschuss hinzu und versetzt mit einer ziemlich bedeutenden Menge absoluten Alkohols. (Ist die Platinlösung zu verdünnt, so concentrirt man sie zuvor.) Man lässt nunmehr den Niederschlag in dem mit einer Glasplatte zu bedeckenden Glase 24 Stunden stehen, filtrirt ihn alsdann (auf einem nicht gewogenen Filter) ab, wäscht ihn mit Weingeist von etwa 80 Proc. aus, bis die Substanzen, von denen man das Platin trennen will, weggewaschen sind, trocknet sorgfältig, glüht und wägt. — Bei dem Glühen verfährt man folgendermafsen. Man bringt den Niederschlag im Filter eingehüllt in einen gewogenen Platintiegel, bedeckt denselben und erhitzt ihn längere Zeit ganz gelinde, bis kein Salmiak mehr entweicht, alsdann nimmt man den Deckel weg, legt den Tiegel schief (§. 32.) und lässt das Filter verbrennen. Sollte dies nicht leicht geschehen, so kann man mit einigen Tropfen Salpetersäure nachhelfen. — Zuletzt giebt man eine Zeit lang starke Hitze und wägt dann. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 63. Die Resultate fallen sehr befriedigend aus, in der Regel um ein Unbedeutendes zu gering, weil der Platinsalmiak in Weingeist nicht ganz unlöslich ist (Vers. No. 11), und weil bei nicht ganz vorsichtigem Erhitzen mit den Salmiakdämpfen leicht eine Spur des unzerlegten Doppelsalzes weggeführt wird.

Ungenaue Resultate würde man erhalten, wenn man den Platinsalmiak als solchen wöge, indem es, wie ich mich durch directe Versuche überzeugte, nicht möglich ist, denselben durch Auswaschen mit Weingeist von allem mit niedergefallenen Salmiak zu befreien, ohne gleichzeitig einen merklichen Antheil Platinsalmiak aufzulösen. — In der Regel fallen aber so erhaltene Resultate um einige Procent zu hoch aus.

b. Durch Fällung als Kalium-Platinchlorid.

Man versetzt die in einem Becherglase befindliche Lösung (sofern nöthig) mit Kali, bis der gröfste Theil der freien Säure abgestumpft ist, alsdann mit Chlorkalium im geringen Ueberschuss und fügt eine ziemliche Menge absoluten Alkohols hinzu. Nach 24 Stunden filtrirt man den Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit 70procentigem Spiritus aus, trocknet ihn vollkommen bei 100° und wägt ihn. — Man wägt alsdann eine Kugelröhre leer, bringt einen Theil des getrockneten Niederschlages in die Kugel, reinigt die Röhrenansätze mittelst einer

Federfahne und bestimmt das Gewicht des Inhalts der Kugel. Man verbindet die Kugelröhre nunmehr mit einem Apparat, aus dem sich trocknes Wasserstoffgas entwickelt (Fig. 32.), erhitzt den Niederschlag in dem Wasserstoffstrome zum Glühen, bis sich keine salzsauren Dämpfe mehr entbinden (was durch Annäherung eines mit Ammoniak befeuchteten Stäbchens leicht zu ersehen), lässt erkalten, füllt die Röhre mit Wasser, giefst die entstandene Chlorkaliumlösung vorsichtig ab, wäscht das rückbleibende Platin sorgfältig aus, trocknet alsdann die Röhre (was am einfachsten mit Hülfe des Wasserstoffstromes geschieht) durch Erhitzen vollständig aus, wägt das erhaltene Platin und berechnet daraus die Gesammtmenge des im erstgewogenen Niederschlag enthaltenen.

Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 63. Die Resultate fallen genauer aus, als bei der sub a. genannten Methode, indem einerseits das Kalium-Platinchlorid unlöslicher ist als der Platinsalmiak, und indem andererseits beim Glühen minder leicht ein Verlust entsteht. Weniger genau fallen dieselben aus, wenn man das Glühen nicht in einem Wasserstoffstrome, sondern im Tiegel vornimmt, indem alsdann die Zersetzung (wenigstens bei gröfseren Mengen) nicht ganz vollständig ist. — Das Kalium-Platinchlorid als solches zu wägen, ist nicht ausführbar, da man es nicht vollständig durch Auswaschen mit Weingeist von mitniedergefallenem Chlorkalium befreien kann.

c. Durch Fällung als Schwefelplatin.

Man fällt die Platinlösung je nach Umständen durch Schwefelwasserstoff-Wasser oder Gas, erhitzt die Mischung bis zum beginnenden Kochen, filtrirt, wäscht aus und glüht den getrockneten Niederschlag nach §. 32. — Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 63. — Resultate genau.

d. Durch Glühen.

Verfahren wie unter gleichen Umständen bei Gold §. 93. — Eigenschaften des Rückstandes §. 63. Resultate höchst genau.

§. 95.

3. Antimonoxyd.

a. Auflösung.

Das Antimonoxyd sowie sämmtliche in Wasser unlösliche, oder durch Wasser zersetzbare Antimonverbindungen löst man in mehr

oder weniger concentrirter Salzsäure, metallisches Antimon am besten in Königswasser.

b. Bestimmung.

Das Antimon wird entweder als *Schwefelantimon*, im *regulinischen Zustande* oder als *Antimonige Säure* gewogen.

Man kann verwandeln in

1. Schwefelantimon: Alle Antimonverbindungen ohne Ausnahme.

2. Metallisches Antimon: Alle Antimonoxydverbindungen ohne Ausnahme.

3. Antimonige Säure: Die Oxyde des Antimons und ihre Verbindungen mit leicht flüchtigen oder zersetzbaren Sauerstoffsäuren.

Die Methode 2. wird in der Regel nur bei der Scheidung des Antimons vom Zinn zu Hülfe genommen und wir verweisen deshalb hinsichtlich ihrer auf §. 130.

1. *Fällung als Schwefelantimon.*

a. Man ist überzeugt, Antimonoxyd, oder die ihm entsprechende Chlorverbindung in Auflösung zu haben und es ist keine den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz in Lösung*). Man versetzt die Antimonlösung mit etwas Weinsäure und verdünnt sie, wenn nöthig, mit Wasser. In die klare Lösung leitet man alsdann Schwefelwasserstoffgas bis zum starken Vorwalten, stellt das Becherglas mit einer Glasplatte bedeckt eine halbe Stunde an einen mäfsig warmen Ort, filtrirt den Niederschlag ohne Unterbrechung auf einem gewogenen Filter ab, wäscht mit Wasser vollständig aus, trocknet bei 100° und wägt. — Eigenschaften des Niederschlages §. 64. Die Resultate fallen in der Regel um ein Unbedeutendes zu hoch aus, indem es leicht geschieht, dass sich aus dem Schwefelwasserstoff eine Spur Schwefel niederschlägt.

Man versäume nie, nach dem Wägen einen kleinen Theil des Niederschlages in Salzsäure in der Hitze zu lösen. Bleibt hierbei kein Schwefel oder nur eine nicht nennenswerthe Spur, so ist das

*) Diese Ueberzeugung kann man immer haben, wenn man ein Antimonoxydsalz oder Antimonsulfür in Salzsäure gelöst hat, niemals aber, sofern die Lösung neben Salzsäure Salpetersäure enthält.

Resultat als zuverlässig zu betrachten, im andern Falle hat man mit dem Niederschlage nach b. zu verfahren.

b. Es ist neben dem Antimonoxyd antimonige Säure oder Antimonsäure in Lösung, oder dieselbe enthält eine den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz. Man verfährt wie in a. mit dem Unterschiede, dass man, ehe man abfiltrirt, die gefällte Flüssigkeit so lange mit Papier bedeckt an einem mäfsig warmen Orte stehen lässt, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden ist.

Der Niederschlag, welchen man wie in a. gewogen hat, ist eine unbekannte Schwefelungsstufe des Antimons, gemengt mit freiem Schwefel, also in anderem Ausdrucke Antimon + x Schwefel.

Ehe man demnach einen Schluss auf die Menge des Antimons machen kann, muss man entweder das Antimon vom Schwefel getrennt wägen, oder man muss die Menge des im Niederschlage enthaltenen Schwefels kennen lernen.

Das Erstere kann geschehen, wenn man das Schwefelantimon in einer Kugelröhre, durch welche Wasserstoffgas strömt, erhitzt, bis kein Schwefelwasserstoff mehr gebildet wird. Da aber hierbei ein Verlust von Antimon kaum vermieden werden kann, indem sehr leicht ein kleiner Theil dem Wasserstoffgas mechanisch folgt, so wendet man statt dieser besser die Methode der Schwefelbestimmung an und verfährt also:

Nachdem man den im Filter bei 100° getrockneten Niederschlag in einem Platintiegel gewogen hat, schüttet man den Inhalt des Filters, so weit er sich ohne viel Reiben losmachen lässt, vorsichtig in einen Kolben, bringt alsdann das Filter mit dem noch anhängenden Niederschlag in den Tiegel zurück, bestimmt sein Gewicht und findet demnach so als Differenz die Menge des im Kolben befindlichen Niederschlages. Man übergiefst denselben nunmehr in dem Kolben mit rother rauchender Salpetersäure, welche von Schwefelsäure ganz frei sein muss, tropfenweise. Wenn die heftigste Einwirkung vorüber ist, fügt man noch etwas mehr Salpetersäure sowie etwas Salzsäure zu und erwärmt längere Zeit gelinde. Es sind nunmehr zwei Fälle möglich.

α. *Man hat eine völlig klare Lösung, in der auch kein ausgeschiedener Schwefel mehr schwimmt.* Man verdünnt dieselbe mit ziemlich viel Wasser, setzt, im Fall hierdurch Trübung oder Niederschlag entstanden sein sollte, tropfenweise Weinsteinsäure zu, bis die Flüssigkeit klar geworden, fügt alsdann

eine Auflösung von Chlorbaryum im geringen Ueberschuss hinzu und bestimmt den niederfallenden schwefelsauren Baryt nach §. 74. Man vergesse nicht, denselben sorgfältig auszusüfsen, vergl. § 100. Man berechnet jetzt die Quantität Schwefel, welche im erhaltenen schwefelsauren Baryt enthalten ist. Dieselbe ist gleich der in dem oxydirten Antheil des Schwefelantimons enthalten gewesenen. Da das Verhältniss dieses Theils zu der ganzen Quantität des Schwefelantimon-Niederschlages bekannt ist, so ist demnach auch der Schwefelgehalt, also auch der Antimongehalt des letzteren durch eine einfache Rechnung zu finden.

β. *In der an und für sich klaren Lösung befindet sich ausgeschiedener Schwefel.* Man setzt ziemlich viel Wasser zu und, wenn dadurch Trübung entstanden sein sollte, tropfenweise Weinsteinsäure, bis dieselbe wieder verschwunden ist. Man filtrirt alsdann durch ein kleines gewogenes Filter, wäscht den darauf gespülten Schwefel aus, trocknet denselben bei 100° und wägt ihn. Mit dem Filtrat verfährt man wie in α. Bei der Berechnung addirt man den im schwefelsauren Baryt gefundenen Schwefel zu dem direct erhaltenen.

2. *Bestimmung als antimonige Säure.*

Man dampft die fragliche Verbindung mit Salpetersäure vorsichtig ab und glüht zuletzt längere Zeit, bis ihr Gewicht constant bleibt. Der Versuch kann ohne Gefahr im Platintiegel gemacht werden. Hat man mit Antimonsäure zu thun, so ist das Abdampfen mit Salpetersäure nicht nöthig. Eigenschaften des Rückstandes §. 64. Fehlerquellen keine.

§. 96.

4. Zinnoxydul und 5. Zinnoxyd.

a. Auflösung.

Bei Auflösung der in Wasser löslichen Zinnverbindungen setzt man, um eine klare Lösung zu erhalten, etwas Salzsäure zu. Die in Wasser unlöslichen Verbindungen lösen sich fast alle in Salzsäure oder Königswasser. Die unlösliche Modification des Zinnoxyds sowie die Verbindungen desselben müssen durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron zur Auflösung in Salzsäure vorbereitet werden. — Metallisches Zinn löst man am besten in Königswasser. In der Regel wird es aber bei seiner Bestimmung in Oxyd verwandelt ohne vorher gelöst worden zu sein.

b. Bestimmung.

Das Zinn wird nach §. 65. in der Regel als *Oxyd* gewogen. In diese Form bringt man es entweder durch Glühen, oder durch Abdampfen mit Salpetersäure, oder durch Fällung als *Schwefelzinn.*

Man kann verwandeln in

Zinnoxyd:

a. durch Glühen:
Alle Zinnverbindungen, welche flüchtige Säuren enthalten (selbst Schwefelsäure), sofern keine feuerbeständigen Substanzen zugegen sind.

b. durch Abdampfen mit Salpetersäure:
Alle Zinnverbindungen, welche flüchtige Säuren enthalten.

c. durch Fällung als Schwefelzinn:
Alle Zinnverbindungen ohne Ausnahme.

Bei allen diesen Bestimmungen ist es gleichgültig, ob man das Zinn als Oxydul oder als Oxyd hat. Die Methode c. wird meist nur dann angewendet, wenn a. oder b. nicht zulässig sind. Sie dient namentlich bei Scheidungen. — Wie man Zinnoxydul und Zinnoxyd neben einander bestimmt, wird §. 130. gezeigt werden.

Bestimmung des Zinns als Zinnoxyd.

a. Durch Glühen.

Man dampft mit einem Ueberschuss von Salpetersäure zur Trockne ein und glüht den Rückstand Der Versuch wird bei Abwesenheit von Salzsäure in einem Platintiegel, bei Gegenwart derselben in einem Porzellantiegel ausgeführt. — Bei Anwesenheit von Schwefelsäure unterstützt man zuletzt deren Entfernung durch kohlensaures Ammoniak wie bei saurem schwefelsaurem Kali, vergl. §. 42. — Eigenschaften des Rückstandes §. 65. Fehlerquellen keine.

b. Durch Abdampfen mit Salpetersäure.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Lösung mit Salpetersäure im Ueberschuss und verdampft vorsichtig bis zu starker Concentration. Bei Gegenwart von Salzsäure muss man Sorge tragen, soviel Salpetersäure zuzusetzen, dass erstere vollständig zerlegt und verflüchtigt wird. Den Rückstand im Kolben

verdünnt man mit Wasser, filtrirt das ausgeschiedene Zinnoxyd ab, wäscht aus, trocknet und glüht nach §. 31. im Platintiegel. Fehlerquellen keine.

c. Durch Fällen als Schwefelzinn.

Man fällt die verdünnte neutrale oder saure Lösung mit Schwefelwasserstoff-Wasser oder Gas. War Oxydulsalz in der Lösung, ist der Niederschlag demnach braunes Zinnsulfür, so stellt man die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung eine halbe Stunde an einen mäfsig warmen Ort und filtrirt dann, war hingegen Oxydsalz zugegen, ist der Niederschlag somit gelbes Zinnsulfid, so stellt man nach dem Fällen die Flüssigkeit so lange leicht bedeckt in gelinde Wärme, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, und filtrirt dann. — Den getrockneten Niederschlag schüttet man in einen Porzellantiegel, verbrennt das Filter auf dem Deckel desselben, erhitzt alsdann den Niederschlag bei Luftzutritt gelinde, so lange noch schweflige Säure entweicht, und erst dann heftig. Um etwa zurückgebliebene Spuren von Schwefelsäure zu entfernen, hann man zuletzt ein Stückchen kohlensaures Ammoniak in den Tiegel bringen. — Erhitzt man den Niederschlag gleich von Anfang heftig, so geht unter Schwefelverlust das Sulfid in Sulfür über. Letzteres schmilzt leicht und verwandelt sich beim Glühen an der Luft nur langsam in Oxyd. Man macht übrigens nicht den mindesten Fehler, wenn auch das zu wägende Zinnoxyd noch mit Zinnsulfür gemengt wäre, indem beide absolut gleiche Atomgewichte haben. Eigenschaften der Niederschläge §. 65. — Resultate genau.

§. 97.

6. Arsenige Säure und 7. Arsensäure.

a. Auflösung.

Die Verbindungen der arsenigen und Arsen-Säure, welche nicht in Waser löslich sind, werden in Salzsäure oder Königswasser gelöst. Einige in der Natur vorkommende arsensaure Metalloxyde bereitet man zur Auflösung durch Schmelzen mit kohlensaurem Natron vor. — Metallisches Arsen sowie Arsenmetalle löst man in Königswasser, darin unlösliche schmilzt man mit Soda und Salpeter und verwandelt sie dadurch in lösliches arsensaures Alkali und unlösliches Metalloxyd. — Sofern die Auflösung irgend einer Arsenverbindung durch Erwärmung mit über-

schüssigem Königswasser bereitet worden ist, enthält dieselbe immer Arsensäure.

b. Bestimmung.

Das Arsen wird nach §. 66. gewogen als *arseniksaures Bleioxyd* oder *Arsensulfür*, wohl auch als *arseniksaures Eisenoxyd*.

Man kann verwandeln in

1. Arsensaures Bleioxyd: Arsenige Säure und Arsensäure, wenn sie allein in wässeriger oder salpetersaurer Lösung sind.

2. Schwefelarsen: Alle Arsenverbindungen ohne Ausnahme.

Die Bestimmung als arseniksaures Eisenoxyd nach Berthier wird wie die Bestimmung der Phosphorsäure §. 101. ausgeführt. Wir beschreiben sie hier nicht näher, weil sie vor der Bestimmung als Schwefelarsen in Hinsicht auf Genauigkeit, Anwendbarkeit oder Bequemlichkeit keine Vortheile darbietet.

1. *Bestimmung als arsensaures Bleioxyd.*

a. Man hat Arsensäure in wässeriger Lösung.

Man bringt eine abgewogene Menge der Lösung in ein Platin- oder Porzellanschälchen, fügt eine gewogene Menge frisch geglühten reinen Bleioxyds hinzu, verdampft vorsichtig zur Trockne, erhitzt den Rückstand zum gelinden Rothglühen und erhält ihn einige Zeit in dieser Temperatur. — Der Rückstand ist arseniksaures Bleioxyd + Bleioxyd. Zieht man von seiner Menge das Gewicht des zugesetzten Bleioxyds ab, so resultirt das Quantum der Arsensäure. — Eigenschaften des arsensauren Bleioxyds §. 66. Die Resultate sind vollkommen genau, sofern man die bezeichnete Temperatur nicht überschreitet.

b. Man hat arsenige Säure in Lösung.

Man versetzt die Lösung mit Salpetersäure und etwas Salzsäure und dampft sie in einem schief stehenden Kolben zur Trockne ab. Die rückbleibende Arsensäure erhitzt man eine Zeit lang etwas stärker, löst sie dann durch Erwärmen mit Wasser auf und verfährt nach a. *)

*) Dampft man eine Salpetersäure enthaltende Lösung, also z. B. die mit Salpetersäure versetzte Lösung von arseniger Säure geradezu mit Bleioxyd ab, so ist es schwierig, einen Verlust zu vermeiden, weil erstlich das salpetersaure Bleioxyd beim Erhitzen heftig decrepitirt und weil fer-

2. Bestimmung als Arsensulfür.

a. Man hat in Auflösung arsenige Säure oder ein arsenigsaures Salz, frei von Arsensäure.

Man versetzt die in einer mit einem Glasstopfen verschliefsbaren Flasche befindliche Lösung mit etwas Salzsäure, und fällt je nach Umständen mit Schwefelwasserstoff-Wasser oder Gas. — Man verstopft die Flasche, lässt sie eine Stunde stehen, leitet alsdann gewaschenes kohlensaures Gas hindurch, bis der Geruch nach Schwefelwasserstoff verschwunden, filtrirt auf einem gewogenen Filter ab, wäscht aus, trocknet bei 100° und wägt. — Eigenschaften des Niederschlages §. 66. Resultate sehr genau.

Sollte die Lösung eine den Schwefelwasserstoff zersetzende Substanz (Eisenoxyd, Chromsäure etc.) enthalten, so dass das Gewicht des Niederschlages seines Gehaltes an freiem Schwefel halber, keinen richtigen Schluss auf die Menge des darin enthaltenen Arsens gestattet, so verfährt man genau so wie unter gleichen Umständen bei Schwefelantimon §. 95., d. h. man bestimmt den Schwefel im Niederschlage als schwefelsauren Baryt und zieht die Quantität des Schwefels von dem Gesammtgewicht des Niederschlages ab. — Behandlung des mit Schwefel gemengten Niederschlages mit Ammoniak, wodurch Schwefelarsen gelöst werden, Schwefel ungelöst bleiben soll, giebt nur annähernde Resultate, da die ammoniakalische Schwefelarsenlösung etwas Schwefel aufnimmt.

b. Man hat in Auflösung Arsensäure, ein arsensaures Salz, oder ein Gemisch von beiden Oxydationsstufen.

Man versetzt die in einem Kolben befindliche Lösung mit einer starken wässrigen Lösung von schwefliger Säure im bedeutenden Ueberschuss, erhitzt bei schiefer Stellung des Kolbens langsam bis eben zum Kochen, erwärmt alsdann bei einer unter dem Siedepunkte liegenden Temperatur, bis die Flüssigkeit nicht mehr nach schwefliger Säure riecht, und verfährt mit der Lösung, die nunmehr nur noch arsenige Säure enthält, nach a.

---

ner die bei der Zersetzung desselben entweichende Untersalpetersäure leicht Theilchen des Salzes mitreifst.

II. Die Gewichtsbestimmung der Säuren in Verbindungen, in welchen nur eine Base und eine Säure oder ein Metall und ein Metalloid enthalten ist, und ihre Scheidung von den Basen.

Erste Gruppe.

Arsenige Säure, Arseniksäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kohlensäure, Kieselsäure.

§. 98.

1. Die arsenige Säure und Arsensäure

haben wir ihres Verhaltens zu Schwefelwasserstoff wegen bei den Basen (§. 97.) abgehandelt und erwähnen sie hier nur, um die Stelle anzuzeigen, an welche sie eigentlich gehören. Ihre Scheidung von Basen werden wir im fünften Abschnitte besprechen.

§. 99.

2. Chromsäure.

I. Bestimmung.

Man bestimmt die Chromsäure entweder als *Chromoxyd* oder als *chromsaures Bleioxyd*. Bei freigegebener Wahl wird jene Methode dieser meist vorgezogen.

a. *Bestimmung als Chromoxyd.*

Man reducirt die Chromsäure zu Oxyd und bestimmt dieses (§. 79.). — Die Reduction geschieht entweder, indem man die Auflösung mit Salzsäure und Alkohol erwärmt, — indem man Schwefelwasserstoff in die mit Salzsäure versetzte Lösung leitet, — oder indem man eine starke Lösung von schwefliger Säure zumischt und gelinde erwärmt. — Bei concentrirten Lösungen wendet man meist die erste, bei verdünnten eine der letzteren Methoden an. In Bezug auf die erste ist zu bemerken, dass der Alkohol verjagt werden muss, bevor man das Chromoxyd mit Ammoniak fällen kann, — in Bezug auf die zweite, dass man die mit Schwefelwasserstoff übersättigte Lösung so lange an einen gelinde warmen Ort stellt, bis sich der ausgeschiedene Schwefel abgesetzt hat.

b. *Bestimmung als chromsaures Bleioxyd.*

Man versetzt die Lösung mit essigsaurem Natron im Ueberschuss, fügt, wenn nöthig, Essigsäure zu bis zur schwach sauren Reaction und fällt mit neutralem essigsauren Blei. Der ausgewaschene Niederschlag wird auf einem gewogenen Filter gesammelt, im Wasserbade getrocknet und gewogen. Eigenschaften desselben §. 67. Resultate genau.

II. Trennung der Chromsäure von den Basen.

a. *der ersten Gruppe:*

α. Man reducirt die Chromsäure nach I. und trennt Chromoxyd und Alkalien nach §. 118.

β. Chromsaures Ammoniak führt man durch vorsichtiges Glühen in Chromoxyd über.

b. *der zweiten Gruppe:*

α. Man schmilzt die Verbindung mit 4 Theilen kohlensauren Natronkali's. Beim Behandeln mit heifsem Wasser bleiben die alkalischen Erden im kohlensauren Zustande zurück, die Chromsäure kommt an Alkali gebunden in Lösung. Erstere können, da sie Alkali enthalten, nicht geradezu gewogen werden, letztere bestimmt man nach I.

β. Man löst in Salzsäure, reducirt die Chromsäure nach I. und trennt Chromoxyd und alkalische Erde nach §. 119.

c. *der dritten Gruppe:*

α. Von Thonerde.

Man fällt aus der Lösung die Thonerde durch Ammoniak (§. 78.), im Filtrat bestimmt man die Chromsäure nach I.

β. Von Chromoxyd.

aa. Man hat in Lösung. Man fällt die Chromsäure nach I. b. und trennt im Filtrat Chromoxyd und Blei nach §. 126.

bb. Man hat in unlöslicher Verbindung (als neutrales chromsaures Chromoxyd). Man glüht, der Rückstand ist Oxyd, der Verlust Sauerstoff, aus welchem die Chromsäure zu berechnen.

d. *der vierten Gruppe:*

α. Man verfährt wie in b. α. angegeben. Die Metalle bleiben beim Behandeln der geschmolzenen Masse als Oxyde zurück. — Sollte diese Methode auf Mangan angewendet werden, so müsste man die Schmelzung in einer Kugelröhre in einem Strome von kohlensaurem Gas vornehmen.

β. Man reducirt die Chromsäure nach I. a. und trennt das Chromoxyd von den fraglichen Metallen nach §. 123.

e. *der fünften und sechsten Gruppe:*

α. Man fällt die mit freier Säure versetzte Lösung mit Schwefelwasserstoff. — Die Metalle der 5. u. 6. Gruppe werden nebst freiem Schwefel gefällt (§. 86. bis §. 97), die Chromsäure wird reducirt. Man fällt das Oxyd im Filtrat nach I. a.

β. Chromsaures Bleioxyd zerlegt man zweckmäfsig durch Erhitzen mit Salzsäure und etwas Alkohol und Trennen des entstandenen Chlorbleies vom gebildeten Chromchlorür durch Alkohol, vergl. §. 126.

§. 100.

3. Schwefelsäure.

I. Bestimmung.

Die Schwefelsäure wird stets am besten als *schwefelsaurer Baryt* bestimmt.

Man setzt zu der Lösung, wenn nöthig, etwas Salzsäure bis zur sauren Reaction, fügt Chlorbaryum in geringem Ueberschuss hinzu und verfährt alsdann nach §. 74. — Enthielt die Lösung Salpetersäure, so schlägt sich mit dem schwefelsauren Baryt leicht etwas salpetersaurer Baryt nieder, welcher nur durch fortgesetztes Auswaschen mit heifsem Wasser entfernt werden kann, worauf wohl Rücksicht zu nehmen. — Unter allen Umständen setze man das Auswaschen so lange fort, bis das letztablaufende Waschwasser durch Schwefelsäure nicht im Mindesten mehr getrübt wird.

II. Trennung der Schwefelsäure von den Basen.

a. *Von denen, mit welchen sie in Wasser oder Salzsäure lösliche Verbindungen bildet.*

Man fällt die Schwefelsäure nach I. und bestimmt im Filtrat, welches neben den Chlorverbindungen der mit der Schwefelsäure verbunden gewesenen Basen überschüssiges Chlorbaryum enthält, die fraglichen Basen nach den Methoden, die im fünften Abschnitt als zur Trennung derselben vom Baryt dienend angeführt sind.

b. *Von denen, mit welchen sie in Wasser oder Salzsäure unlösliche Verbindungen bildet.*

α. *Von Baryt, Strontian und Kalk.* Man schmilzt die höchst fein gepulverte Verbindung im Platintiegel mit 4 Theilen

kohlensauren Natronkali's, übergiefst den Tiegel sammt seinem Inhalt in einem Becherglase oder einer Platin- oder Porzellanschale mit Wasser, erhitzt bis zur vollständigen Auflösung der schwefelsauren und kohlensauren Alkalien, filtrirt noch heifs von den ungelöst bleibenden kohlensauren Erden ab und wäscht diese mit heifsem Wasser vollkommen aus. Man löst sie alsdann in Salzsäure und bestimmt sie nach oben (§. 74.—§. 76.) beschriebenen Methoden. Im Filtrat fällt man die Schwefelsäure nach I. — Schwefelsaurer Kalk kann im fein gepulverten Zustande auch durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron oder Kali vollständig zerlegt werden.

β. Von Bleioxyd. Man glüht mit kohlensaurem Natron-Kali in einem Porzellantiegel, bis die Masse ganz zusammengesintert ist, digerirt dieselbe mit heifsem Wasser bis zur Lösung des gebildeten schwefelsauren und des überschüssigen kohlensauren Alkali's, filtrirt das ungelöst gebliebene Bleioxyd (welches stets alkalihaltig bleibt) ab und wäscht es vollständig aus. Das Filtrat ist niemals frei von Blei, sondern je nach dem Zustande der Verdünnung, den man beim Aufweichen des Rückstandes herstellte, daran bald reicher, bald ärmer. — Man macht nunmehr das Filtrat mit Salpetersäure gelinde sauer (Vorsicht hierbei, dass durch Spritzen kein Verlust entsteht) und fällt die Schwefelsäure nach I. mit salpetersaurem Baryt, löst dann das ausgewaschene Bleioxyd in verdünnter Salpetersäure, vereinigt die Lösung mit der vom schwefelsauren Baryt abfiltrirten Flüssigkeit und fällt das Blei mit Schwefelwasserstoff, §. 87.

§. 101.

4. Phosphorsäure.

I. Bestimmung.

Man bestimmt die Phosphorsäure als *phosphorsaures Bleioxyd, pyrophosphorsaure Magnesia, basisch phosphorsaures Eisenoxyd, phosphorsaures*, oder *pyrophosphorsaures Silberoxyd.* — Häufig berechnet man dieselbe auch aus dem Verlust.

a. *Bestimmung als phosphorsaures Bleioxyd.*

Man verfährt genau wie bei Arsensäure, §. 97., das heifst, man dampft mit einer gewogenen Menge von Bleioxyd ab und glüht. Die Bedingungen der Zulässigkeit sind dieselben, wie bei Arsensäure.

b. Bestimmung als pyrophosphorsaure Magnesia.

Man versetzt die Lösung mit einer Mischung von schwefelsaurer Magnesia, Salmiak und Ammoniak, so lange noch ein Niederschlag entsteht, fügt, falls die Lösung noch nicht stark ammoniakalisch riechen sollte, noch etwas Ammoniak hinzu, lässt einige Stunden stehen, filtrirt, wäscht den Niederschlag mit ammoniakhaltigem Wasser aus, bis die letzt ablaufende Flüssigkeit durch Chlorbaryum nicht im Mindesten mehr getrübt wird und verfährt alsdann genau nach §. 77. — Bei Bereitung der oben angeführten Mischung setze man nicht mehr Salmiak hinzu, als eben nöthig ist, um die Fällung der Bittererde durch Ammoniak zu verhüten. — Die Resultate fallen sehr genau aus. (Versuche sub No. 63.) Der Verlust, den man in Folge der geringen Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammoniak-Talkerde (Versuch No. 27.) erleidet, ist höchst unbedeutend. Eigenschaften des Niederschlages und Rückstandes §. 48.

c. Bestimmung als basisch phosphorsaures Eisenoxyd.

Man löst eine gewogene Menge reinen metallischen Eisens in Salpetersäure, fügt die Auflösung zu der Lösung der Phosphorsäure, setzt Ammoniak im Ueberschuss zu (wodurch ein rothbrauner Niederschlag entstehen muss; fällt derselbe weifs aus, so ist dies ein Zeichen, dass man zu wenig Eisenlösung in Anwendung gebracht hat), erhitzt eine Zeit lang, filtrirt, wäscht mit heifsem Wasser völlig aus, trocknet sehr vollständig und glüht zuletzt heftig nach §. 31. Der Niederschlag enthält basisch phosphorsaures Eisenoxyd + Eisenoxyd, oder in anderen Worten Phosphorsäure + Eisenoxyd. Da man die Quantität des letzteren aus dem Gewichte des angewendeten Eisens kennt, so ist die Quantität der Phosphorsäure = der Differenz dieser berechneten Zahl und dem gefundenen Gewicht des Niederschlages.

Diese Bestimmung liefert bei genauer Ausführung hinlänglich genaue Resultate; erleidet man aber Verlust, so trifft dieser geradezu die Phosphorsäure. Eine wirkliche Fehlerquelle entspringt nur daraus, dass auch das reinste im Handel vorkommende Eisen nicht absolut rein ist, also nicht genau die berechnete Menge Oxyd liefert. Diesen Umstand kann man jedoch beseitigen, wenn man von einer gröfseren Quantität reinen Drahtes ein für allemal die Quantität des Eisenoxyds bestimmt, welche er liefert.

Das dieser Methode zum Grunde liegende Princip lässt sich,

wie wir sub II. d. sehen werden, noch in einer anderen Weise anwenden.

d. *Als phosphorsaures Silberoxyd*

lässt sich die Phosphorsäure im freien Zustande nicht bestimmen.

II. Trennung der Phosphorsäure von den Basen.

a. *Von den fixen Alkalien.*

α. Man wendet die Methode I. c. der Phosphorsäurebestimmung an und bestimmt die Alkalien, welche als salpetersaure Salze im Filtrat sind, nach bekannten Methoden.

β. Man wendet die Methode I. b. der Phosphorsäurebestimmung an und trennt im Filtrat die Magnesia von den Alkalien nach §. 116.

γ. Wenn die Salze nach der Formel PO_5, 3MO (Metalloxyd) zusammengesetzt sind, fällt man ihre wässrige Lösung geradezu mit neutraler Silberlösung, wäscht den gelben Niederschlag (PO_5, 3AgO) aus, trocknet und glüht ihn nach §. 31.

Sind die Salze nach der Formel PO_5, 2MO, HO zusammengesetzt, so müssen sie geglüht, der Rückstand in Wasser gelöst und mit neutraler Silberlösung gefällt werden. Der Niederschlag ist alsdann pyrophosphorsaures Silberoxyd (PO_5, 2AgO). Die Basen bestimmt man im Filtrat nach Entfernung des überschüssig zugesetzten Silbers, siehe §. 126., den Niederschlag filtrirt man ab, wäscht ihn aus und glüht ihn(§. 31.). — Eigenschaften der phosphorsauren Silberniederschläge §. 67. 4. — Resultate genau. Die Methode ist bequem, weil die Alkalien im Filtrate leicht zu bestimmen sind.

b. *Von den sämmtlichen Alkalien.*

Man versetzt die wässrige Lösung mit essigsaurem Bleioxyd im geringen Ueberschuss, lässt absitzen, filtrirt und trennt die Alkalien vom überschüssig zugesetzten Bleisalze nach §. 126. Die Phosphorsäure kann man in diesem Falle aus dem Verlust finden; wollte man sie direct bestimmen, so verfährt man mit dem abfiltrirten und ausgewaschenen Bleiphosphat nach §. 101. d. *β.*

c. *Von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd.*

Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure und fällt mit Schwefelsäure in geringem Ueberschuss, bei Baryt ohne, — bei Strontian, Kalk und Bleioxyd unter Zusatz von Alkohol. Im Filtrate

bestimmt man, nach Entfernung des Alkohols durch Abdampfen, die Phosphorsäure nach I. b.

d. *Von sämmtlichen alkalischen Erden.*

α. Man löst in Salzsäure (wobei ein grofser Ueberschuss zu vermeiden ist), fügt etwas Eisenchlorid und zuletzt einen Ueberschuss von essigsaurem Natron zu; sollte hierdurch die Lösung keine rothe Farbe annehmen, so fügt man tropfenweise Eisenchlorid zu, bis dieses der Fall ist. Man erhitzt jetzt in einer geräumigen Schale zum Kochen und erhält 5 Minuten in gelindem Sieden. Es scheidet sich hierdurch ein röthlich brauner Niederschlag ab, und die Flüssigkeit wird farblos. Sollte dies nicht eintreten, so fehlt es an essigsaurem Natron und es muss demnach solches zugesetzt werden. Die Lösung wird kochend von dem Niederschlage durch ein Filter von lockerem Papier abfiltrirt und der Niederschlag mit heifsem Wasser vollständig ausgesüfst. Zum Behufe der Phosphorsäurebestimmung kann man nun nach einer der beiden folgenden Methoden verfahren. Ich gebe der sub aa. angeführten, ihrer Einfachheit halber und weil sie mindestens eben so genaue Resultate liefert, als die sub bb. genannte, den Vorzug.

aa. Man löst den noch feuchten Niederschlag in Salzsäure, fügt Weinsäure zu, dann Ammoniak, bis der anfangs entstandene Niederschlag sich im Ueberschuss des Ammoniaks zur klaren gelben Flüssigkeit gelöst hat. Man bestimmt darin die Phosphorsäure nach I. b. und trägt Sorge, den Niederschlag recht vollständig auszuwaschen. Dennoch gelingt es nicht, denselben völlig weifs zu erhalten, immer behält er einen schwachen Stich in's Gelbliche. Beim Glühen wird er schwärzlich und wenn man den Rückstand untersucht, so findet man darin Spuren von Eisen. — Trotzdem fallen die Resultate ganz befriedigend aus, immer ein wenig zu hoch, etwa um $^2/_{10}$—$^3/_{10}$ Procent (vergl. Versuch Nr. 63. b.). — Diese Ungenauigkeit kann man umgehen, wenn man den ausgewaschenen Niederschlag in Salzsäure löst und wieder mit Ammoniak fällt, denn alsdann erhält man ihn rein.

bb. Man trocknet den Niederschlag sorgfältig und glüht ihn alsdann bei Luftzutritt im Platintiegel. Das Filter verbrennt man auf dem Deckel. Nach dem Glühen befeuchtet man den Rückstand mit starker Salpetersäure, verdampft dieselbe bei gelinder Hitze und glüht zuletzt wieder. Sollte das Gewicht des Rückstandes hierdurch zugenommen haben, was in der Regel nicht der Fall ist, so müsste letztere Operation wiederholt werden, bis das

Gewicht sich nicht weiter verändert. — Man bringt nunmehr den Tiegel sammt seinem Inhalt in ein Becherglas, übergiefst ihn mit starker Salzsäure und digerirt damit bis zur Lösung. Diese giefst man in ein anderes Glas ab, wäscht das erste mit Wasser nach und versetzt die gesammte Flüssigkeit, ohne sie von den von der Filterasche herrührenden ungelösten Partikelchen zu trennen, zuerst mit Weinsteinsäure, dann mit Ammoniak im Ueberschuss. Gleichgültig, ob nach Zusatz desselben die Flüssigkeit ganz klar ist, oder leichte Trübung zeigt, man fügt jetzt Schwefelammonium im Ueberschuss zu und verfährt alsdann genau nach §. 84. b. Zieht man das Gewicht des erhaltenen Eisenoxyds von dem des erst gewogenen Rückstandes ab, so bekommt man als Rest das Gewicht der Phosphorsäure. —

Die alkalischen Erden finden sich als Chlormetalle neben einer kaum entdeckbaren Spur Eisen im Filtrat. Man bestimmt sie nach §. 74. — §. 77. (Würde man den Niederschlag nicht ganz heifs abfiltriren, oder nicht ununterbrochen mit heifsem Wasser auswaschen, so enthielte das Filtrat weit mehr Eisen.)

Die Theorie dieses bei Boden- und Aschen-Analysen häufig in Anwendung kommenden, ganz befriedigende Resultate liefernden Verfahrens*) ist folgende: Beim Vermischen der salzsauren Lösung der phosphorsauren alkalischen Erde mit Eisenchlorid entsteht (man kann es sich so denken) phosphorsaures Eisenoxyd, während das Chlor an das Metall der alkalischen Erde tritt, die freie Salzsäure hält aber das phosphorsaure Eisenoxyd in Lösung. Kommt jetzt essigsaures Natron hinzu, so tritt die freie Salzsäure an das Natron und da die dafür in Freiheit gesetzte Essigsäure das phosphorsaure Eisenoxyd nicht löst, so scheidet sich dasselbe theilweise aus, theilweise bleibt es gelöst in der essigsauren Eisenoxydlösung, welche durch Umsetzung des überschüssig zugesetzten Eisenchlorids mit essigsaurem Natron entstanden ist. (Bei grofsem Ueberschuss derselben bleibt manchmal Alles gelöst.) Kocht man jetzt, so wird das essigsaure Eisenoxyd zersetzt. Ein überbasisch essigsaures Eisenoxyd schlägt sich nieder und mit demselben das phosphorsaure Eisenoxyd als basisches Salz. Die alkalischen Erden bleiben vollständig in der sauren Lösung. (Ich erwähne dieses ausdrücklich, denn wenn man nach der Methode

*) Vergl. Fresenius und Will, Untersuchungen über die unorganischen Bestandtheile der Vegetabilien, Annal. der Chem. und Pharm. L. S. 303.

II. a. α. verfährt, so wird ein Theil derselben mit dem Eisenniederschlage gefällt.) Der bei der Methode bb. erstgewogene Niederschlag ist sonach Eisenoxyd + Phosphorsäure, der nach Zerlegung desselben mit Schwefelammonium erhaltene ist das Eisenoxyd allein, also die Differenz die Phosphorsäure. — Die vor dem Zusatz von Ammoniak und Schwefelammonium zugefügte Weinsäure hat den Zweck, die Fällung des phosphorsauren Eisenoxyds durch das Ammoniak ganz oder wenigstens theilweise zu verhindern und somit die vollständige Zerlegung durch Schwefelammonium zu begünstigen.

β. Man löst in möglichst wenig Salpetersäure, fügt Bleiessig im geringen Ueberschuss zu, lässt absitzen, filtrirt, wäscht den Niederschlag, der aus phosphorsaurem und basisch salpetersaurem Bleioxyd besteht, aus, trocknet, glüht (§. 31.) und wägt ihn. Der Rückstand ist phosphorsaures Bleioxyd + Bleioxyd oder mit anderen Worten Phosphorsäure + xBleioxyd. Man bringt den Tiegel sammt seinem Inhalte in ein Becherglas, übergiefst mit mäfsig verdünnter Salpetersäure, erwärmt bis zur Lösung, giefst die Flüssigkeit in ein anderes Glas ab, wäscht nach und bestimmt darin das Bleioxyd als schwefelsaures Salz nach II. c. — Berechnet man daraus das Bleioxyd und zieht man dies von dem Gewichte des ersterhaltenen Rückstandes ab, so bleibt als Differenz das Quantum der Phosphorsäure. In der vom erstgewonnenen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit trennt man die Basen vom überschüssigen Bleisalze nach §. 126. Auch dieses Verfahren liefert befriedigende Resultate.

e. *Von Thonerde.*

α. Man löst die phosphorsaure Thonerde in Salzsäure oder Salpetersäure und verfährt wie bei der Trennung des Eisenoxyds von der Phosphorsäure §. 101. II. d. α. aa. Im Filtrate trennt man Thonerde und Magnesia nach §. 119. Die Methode giebt ganz genaue Resultate (vergl. Versuch No. 63. b.).

β. Man mengt die höchst fein gepulverte Verbindung mit etwa 1½ Thln. reiner, am besten künstlich dargestellter Kieselsäure und 6 Thln. kohlensauren Natrons in einem Platintiegel und setzt eine halbe Stunde lang einer starken Rothglühhitze aus. Die geglühte Masse weicht man mit Wasser auf, setzt zweifach kohlensaures Ammoniak im Ueberschuss zu, digerirt damit eine Zeit lang, filtrirt und wäscht aus. — Auf dem Filter hat man kieselsaures Thonerde-Natron, in der Auflösung phosphorsaures Na-

tron, zweifach kohlensaures Natron und kohlensaures Ammoniak. (Hätte man vor dem Zusatze des doppelt kohlensauren Ammoniaks filtrirt, so wäre etwas der Thonerdeverbindung in Lösung gekommen.) In der Auflösung bestimmt man die Phosphorsäure nach II. a., im unlöslichen Rückstande trennt und bestimmt man die Thonerde nach §. 106. (Berzelius.)

f. *Von Chromoxyd.*

α. Man schmilzt mit kohlensaurem Natron und Salpeter und trennt Chromsäure und Phosphorsäure nach §. 131.

β. Man verfährt wie bei Thonerde §. 101. II. e. α. Siehe auch g.

g. *Von Chromoxyd und den Metalloxyden der vierten Gruppe.*

α. Man schmilzt mit kohlensaurem Natron und behandelt die geschmolzene Masse mit Wasser. Im Filtrat, welches die Phosphorsäure an Natron gebunden enthält, bestimmt man diese nach II. a.; den Rückstand, welcher meist durch Waschen nicht ganz vollständig von Alkaligehalt befreit werden kann, löst man nach dem Aussüfsen in Säure und bestimmt das betreffende Metall nach den oben angegebenen Methoden. — Soll diese Methode auf das Mangan- und Chromsalz angewendet werden, so nimmt man das Glühen in einer Kugelröhre vor, durch welche kohlensaures Gas geleitet wird.

β. (Nicht anwendbar auf das Chromsalz.) Man löst in Salzsäure, fügt Weinsäure, dann Ammoniak und endlich Schwefelammonium zu, filtrirt und bestimmt die Metalle, wie oben §. 80. bis 85. angegeben. Die Phosphorsäure ergiebt sich aus dem Verlust, oder wird nach I. b. bestimmt. — Dieses Verfahren ist weniger geeignet für das Nickelsalz.

h. *Von den Metallen der fünften und sechsten Gruppe.*

Man löst in Salzsäure oder Salpetersäure, fällt mit Schwefelwasserstoff, filtrirt, bestimmt die Basen nach den in den §§. 86. bis 97. angegebenen Methoden, — die Phosphorsäure im Filtrat nach I. b.

§. 102.

5. Borsäure.

I. Bestimmung.

Wenn man die Borsäure in freiem Zustande in Lösung hat, so bestimmt man sie genau nach derselben Methode, welche oben bei der Arsensäure (§. 97.) angegeben ist, d. h. man verdampft die Lösung unter Zusatz einer gewogenen Menge von reinem

Bleioxyd zur Trockne und glüht. — Durch Abdampfen einer Borsäurelösung ohne Zusatz einer Base lässt sich die Borsäure nicht bestimmen, weil sich ein Antheil derselben mit den Dämpfen verflüchtigen würde; — ebenso wenig durch Fällung mit einem Erd- oder Metallsalze, weil von allen borsauren Salzen keines hinlänglich schwer löslich ist.

II. Trennung der Borsäure von den Basen.

Man begnügt sich in der Regel damit, die Borsäure durch den Verlust zu bestimmen, obgleich in den meisten Fällen auch eine directe Bestimmung möglich ist.

a. *Von allen feuerbeständigen Basen.*

Man wägt die fein gepulverte Verbindung in einem Platintiegel ab, mischt 3—4 Theile völlig reinen gepulverten Flussspathes hinzu, versetzt mit reiner concentrirter Schwefelsäure, bis die Masse durch und durch befeuchtet ist, erwärmt längere Zeit gelinde und glüht zuletzt, bis keine sauren Dämpfe mehr entweichen. — Bei dieser Operation entweicht die Borsäure als Fluorborgas ($BO_3 + 3FlH = BFl_3 + 3HO$). Der Rückstand enthält die Basen als schwefelsaure Salze, gemengt mit Gyps. Sie werden nach den im 5ten Abschnitte anzugebenden Methoden bestimmt und die Borsäure als Verlust in Rechnung gebracht. — Bei dieser Bestimmungsweise wird vorausgesetzt, dass die Verbindung wasserfrei und durch Schwefelsäure zerlegbar sei. — Bei kalkhaltigen Verbindungen wendet man statt des Flussspathes besser reine Flusssäure an und verfährt im Uebrigen nach Angabe. —

b. *Von den Alkalien.*

Wie man im borsauren Kali und Ammoniak die Basen bestimmt, ist bereits §. 71. und §. 73. gezeigt worden. Borsaures Natron kann man in schwefelsaures Natron überführen und zwar auf folgende Art: Man versetzt seine wässrige Lösung mit reiner Schwefelsäure im Ueberschuss, dampft in einem Kolben ein, bis Schwefelsäuredämpfe zu entweichen beginnen, versetzt mit einer ziemlich beträchtlichen Menge absoluten Alkohols, verstopft den Kolben und lässt 24 Stunden unter häufigem Umschütteln stehen. Alsdann filtrirt man das im Alkohol unlösliche schwefelsaure Natron ab, wäscht es mit Alkohol aus, bis der ablaufende feuchtes Lackmuspapier nicht mehr röthet, trocknet den Niederschlag und glüht ihn (§. 31.). Diese Methode erfordert höchst genaues Einhalten der Bedingungen. Sie liefert sehr annähernde Resultate. Absolut genau können dieselben nicht sein, weil das

schwefelsaure Natron bei Gegenwart von freier Schwefelsäure auch in absolutem Alkohol nicht ganz unlöslich ist.

c. *Von Baryt, Strontian, Kalk und Bleioxyd.*

Verfahren wie bei Phosphorsäure §. 101. Die Quantität der Borsäure ergiebt sich aus dem Verlust.

d. *Von den Metalloxyden der vierten, fünften und sechsten Gruppe.*

Man schlägt dieselben durch Schwefelwassertoff, respective Schwefelammonium, nieder und bestimmt sie nach oben angegebenen Methoden. Die Borsäure wird aus dem Verlust bestimmt. — Ist das Metall aus saurer oder neutraler Lösung durch Schwefelwasserstoff gefällt worden, so lässt sie sich im Filtrat auch direct nach I. bestimmen, nachdem man dasselbe durch Einleiten von Kohlensäure vollständig von Schwefelwasserstoff befreit hat.

§. 103.

6. Oxalsäure.

I. Bestimmung.

Die Oxalsäure fällt man entweder als *oxalsauren Kalk* und bestimmt diesen als *kohlensauren Kalk*, oder man bestimmt sie aus der daraus dargestellten *Kohlensäure*.

a. *Bestimmung als kohlensaurer Kalk.*

Man fällt am besten mit einer Lösung von essigsaurem Kalk im Ueberschuss, oder auch mit Chlorcalcium unter Zusatz von essigsaurem Natron und verfährt mit dem Niederschlage nach §. 76.

b. *Bestimmung als Kohlensäure.*

α. Dieselbe kann man entweder nach der §. 140. zu beschreibenden Methode der organischen Elementaranalyse, oder auch

β. in der Weise vornehmen, dass man Oxalsäure mit einer überschüssigen Menge Braunstein und dann mit Schwefelsäure zusammenbringt, und zwar in einem Apparate, der die sich entwickelnde Kohlensäure nur getrocknet entweichen lässt. Die Theorie dieses Verfahrens ergiebt sich aus folgender Gleichung:

$$C_2O_3 + MnO_2 + SO_3 = MnO,SO_3 + 2CO_2.$$

Für je 1 Aeq. Oxalsäure erhält man sonach 2 Aeq. Kohlensäure. — Was den Apparat und die Ausführung des Versuches betrifft, so verweise ich, um Wiederholungen zu vermeiden, auf §. 105. und §. 125., wo bei der Bestimmung der Kohlensäure ersterer und bei der Prüfung des Braunsteins letztere beschrieben werden muss. — Hier bemerke ich nur, dass, im Falle man mit

freier Oxalsäure zu thun hat, dieselbe erst durch Zusatz von Ammoniak schwach übersättigt werden muss, sowie dass man der Theorie nach auf 9 Theile wasserfreie Kleesäure 11 Thle. reines Mangansuperoxyd braucht. Da ein Ueberschuss des letzteren nichts schadet, so ist es leicht, die zuzusetzende Menge durch Schätzung zu bestimmen. Der Braunstein braucht nicht rein zu sein, nur darf er kein kohlensaures Salz enthalten. — Die Resultate sind, wenn man den Versuch in einem so leichten Apparat vornimmt, dass die Wägungen auf einer feinen Wage gemacht werden können, in hohem Grade genau, und ebenso sehr als hierdurch empfiehlt sich diese Methode durch die Kürze der Zeit, die sie erfordert.

II. Trennung der Oxalsäure von den Basen.

a. Die Bestimmungsmethoden der Oxalsäure I. b. α. und β. können bei allen Salzen angewendet werden, aber bei α. ist es nicht wohl möglich und bei β. nicht bequem, in derselben Substanz die Basis zu bestimmen.

b. Die Oxalsäure kann in vielen neutralen Salzen aus dem Verlust bestimmt werden, indem dieselben beim Glühen an der Luft in Metall (z. B. das Silbersalz), reines Oxyd (z. B. das Bleisalz) oder in kohlensaures Salz (die Salze der alkalischen Erden und Alkalien) übergehen. Diese Methode ist zur Bestimmung der Basen in oxalsauren Salzen besonders geeignet.

c. In allen löslichen Salzen kann die Oxalsäure nach I. a. bestimmt werden. Die Basen werden alsdann vom überschüssigen Kalksalze nach den Vorschriften des fünften Abschnittes getrennt.

d. Alle oxalsauren Salze, deren Basen durch kohlensaures Kali gefällt werden und im Ueberschuss desselben unlöslich sind, können durch Kochen mit kohlensaurer Kalilösung in Oxyd oder kohlensaures Salz einerseits, und oxalsaures Kali andererseits zerlegt werden.

e. Alle Salze der vierten, fünften und sechsten Gruppe kann man durch Schwefelwasserstoff oder Schwefelammonium zersetzen.

§. 104.

7. Fluorwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Die Fluorwasserstoffsäure wird, wenn man sie in freiem Zustande in wässriger Lösung hat, als *Fluorcalcium* bestimmt.

Man übersättigt zu dem Behuf mit Ammoniak, fügt Chlorcalcium im Ueberschuss hinzu, erwärmt, lässt den gelatinösen Niederschlag sich setzen, filtrirt, wäscht mit heifsem Wasser, dann mit ein wenig verdünnter Essigsäure (um etwa durch den Einfluss der atmosphärischen Kohlensäure gefällten kohlensauren Kalk zu entfernen), trocknet und glüht. Eigenschaften des Niederschlages §. 67. 7. Resultate genau.

II. Trennung des Fluors von den Metallen.

a. *In löslichen Fluorverbindungen.*

Man verfährt wie in I. Die Basen bestimmt man im Filtrat, indem man sie nach im fünften Abschnitt zu beschreibenden Methoden vom überschüssigen Kalksalze trennt.

b. *In unlöslichen Fluorverbindungen.*

α. In wasserfreien.

Man erwärmt die gewogene Substanz im fein gepulverten Zustande mit reiner concentrirter Schwefelsäure längere Zeit und glüht zuletzt, bis alle Schwefelsäure entwichen ist. Aus dem rückbleibenden schwefelsauren Salze berechnet man das Metall und findet so durch Verlust das Fluor. Hat man mit Metallen zu thun, deren schwefelsaures Salz beim Glühen Schwefelsäure verliert, oder enthält der Rückstand mehrere Metalle, so muss derselbe weiter analysirt werden, ehe man obige Rechnung anstellen kann.

β. In wasserhaltigen.

aa. *Eine Probe der Verbindung giebt, in einem Röhrchen erhitzt, einen Wasserbeschlag, der Lackmus nicht röthet.* Man bestimmt alsdann durch Glühen zuerst das Wasser, sodann nach II. b. *α.* Fluor und Metall.

bb. *Eine Probe der Verbindung liefert beim Erhitzen sauer reagirendes Wasser.* Man bestimmt zuerst nach II. b. *α.* durch Behandeln mit Schwefelsäure Wasser + Fluor einerseits, das Metall andererseits. — Eine neue gewogene Portion mengt man sodann mit einem Ueberschuss (etwa 6 Theilen) frisch geglühten Bleioxyds in einem kleinen Retörtchen, bedeckt die Mengung mit einer Schicht Bleioxyd, wägt das Retörtchen, treibt durch allmälig bis zum Glühen gesteigertes Erhitzen das (jetzt von Flusssäure freie) Wasser aus und bestimmt sein Gewicht aus dem Verlust. Man kennt durch die erste Bestimmung Wasser + Fluor, man kennt durch die zweite das Wasser allein, die Differenz ist somit das Fluor.

Von einer weiteren Methode der Fluorbestimmung werden wir im fünften Abschnitte bei der Trennung des Fluors von Kieselsäure zu sprechen haben.

§. 105.

8. Kohlensäure.

I. Bestimmung.

Hat man freie Kohlensäure in Wasser gelöst, so bestimmt man ihre Menge, indem man ein gemessenes oder gewogenes Quantum der Lösung mit einer in einer verschliefsbaren Flasche befindlichen klaren Mischung von Chlorcalcium, besser noch Chlorbaryum, mit überschüssigem Ammoniak, zusammenbringt, den entstehenden Niederschlag nach 24 Stunden bei abgehaltener Luft (bei bedecktem Trichter) abfiltrirt, mit ammoniakhaltigem Wasser auswäscht und nach dem Trocknen gelinde glüht, vergl. §. §. 74. u. 76. — Sollte die Lösung anderweitige, durch Ammoniak fällbare Substanzen oder suspendirte Körper enthalten, so bestimmt man in dem erhaltenen Niederschlage die Kohlensäure nach II. b. β. aa. Es ist zu diesem Behufe nicht nöthig, ihn zuvor zu trocknen.

II. Trennung der Kohlensäure von den Basen.

Allen folgenden Methoden liegt als gemeinschaftliches Princip die Austreibung der Kohlensäure durch eine stärkere Säure zu Grunde. Die Bestimmung der Kohlensäure selbst geschieht immer entweder aus dem Verlust, — oder aus der Gewichtszunahme einer Flüssigkeit, durch welche man die entwichene Kohlensäure hat absorbiren lassen.

a. *Von Basen, welche beim Glühen ihre Kohlensäure leicht und vollständig verlieren.*

Z. B. kohlensaures Zink-, Blei-, Kupfer-Oxyd, kohlensaure Magnesia etc.

α. Von wasserfreien.

Man erhitzt die abgewogene Substanz in einem Platintiegel zum Glühen und setzt dasselbe fort, bis der Rückstand constantes Gewicht zeigt. Man erhält begreiflicher Weise sehr genaue Resultate. — Bei Substanzen, welche an der Luft erhitzt Sauerstoff aufnehmen, nimmt man das Erhitzen in einer Kugelröhre vor, durch welche trockne Kohlensäure geleitet wird. — Die Kohlensäure ergiebt sich aus dem Verlust.

β. Von wasserhaltigen.

Man erhitzt in dem Falle in einer Glasröhre, welche mit einem Chlorcalciumrohre und einem Kaliapparate in Verbindung

steht, und in deren hintersten Theil man etwas geschmolzenes chlorsaures Kali gelegt hat. Das Verfahren ist genau dasselbe, wie bei der organischen Elementaranalyse (§. 140.), daher wir seine genauere Beschreibung hier übergehen. Das chlorsaure Kali dient dazu, um zuletzt das noch in der Röhre enthaltene kohlensaure Gas herauszutreiben. Man wägt Chlorcalciumrohr und Kaliapparat erst nach einer Viertelstunde, während welcher Zeit das darin enthaltene Sauerstoffgas durch Diffusion vollständig durch Luft ersetzt wird. Bei sehr genauen Versuchen sättigt man vor dem Versuche die Kalilauge mit Sauerstoffgas (vergl. §. 142. bb.). Dass die zu glühende Verbindung keine organische Substanz enthalten dürfe, liegt auf der Hand.

b. *Von allen Basen ohne Ausnahme.*

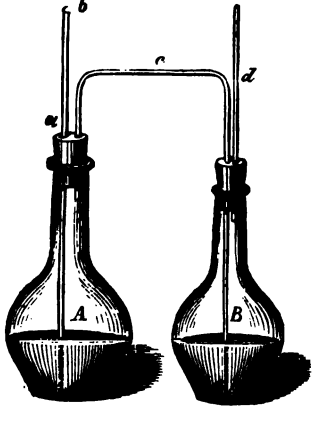
α. Wenn die Salze wasserfrei sind. Man wägt die kohlensaure Verbindung in einem Platintiegel ab, setzt etwa die vierfache Menge geschmolzenen (völlig wasserfreien) Boraxglases (§. 39. 6.) zu, erhitzt bei allmälig gesteigerter Hitze zum Glühen, und erhält darin, bis der Inhalt des Tiegels ruhig fliefst. Nach dem Erkalten wägt man. Der Gewichtsverlust ist Kohlensäure. Resultate genau. (Schaffgottsch.)

β. Wenn die Salze durch Säuren leicht und vollständig zersetzt werden.

aa. *Wenn ihre Basen mit Schwefelsäure lösliche Salze bilden.*

Man bedient sich des in Fig. 34. abgebildeten Apparates, dessen Einrichtung aus der Zeichnung ohne Weiteres verständlich ist. Die Gröfse der Kölbchen richtet man nach der Tragkraft der zu Gebote stehenden Wage ein. Die Röhre *a* ist an ihrem Ende *b* durch ein Wachskügelchen verschlossen. Ihr anderes Ende, sowie die Enden der Röhren *c* und *d* sind offen. Das Kölbchen *B* ist mit concentrirter Schwefelsäure fast zur Hälfte angefüllt. Die Glasröhren müssen in den Korkstopfen und diese in den Kölbchen völlig luftdicht schliefsen. Man bringt in das Kölbchen *A* die abgewogene Substanz, füllt das Kölbchen zu ⅓

Fig. 34.

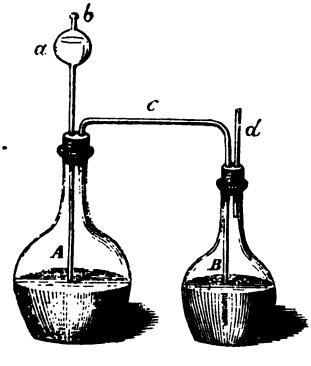


mit Wasser an, drückt den Kork ein und bringt den Apparat auf der Wage in's Gleichgewicht. Man saugt nunmehr mittelst eines kleinen Saugröhrchens oder eines durchbohrten Korkes aus *d* ein Paar Blasen Luft aus. Hierdurch wird auch in *A* die Luft verdünnt, und die Schwefelsäure in *B* steigt in der Röhre *c* auf. Man beobachtet, ob ihr Höhestand sich längere Zeit gleich bleibt, und verschafft sich dadurch die Ueberzeugung, dass der Apparat luftdicht schliefst. Man saugt jetzt etwas mehr Luft aus *d*, und veranlasst hierdurch, dafs ein Theil der Schwefelsäure nach *A* herüberfliefst. Das daselbst befindliche kohlensaure Salz wird durch dieselbe zersetzt, und die entbundene Kohlensäure entweicht, beim Durchstreichen durch die concentrirte Schwefelsäure in *B* vollkommen getrocknet, aus *d*. Wenn die Entwicklung nachlässt, veranlasst man durch Aussaugen von Luft aus *d* ein erneuertes Hinüberfliefsen der Säure und fährt so fort, bis alles kohlensaure Salz zerlegt ist. Man lässt jetzt durch stärkeres Aussaugen eine gröfsere Menge Schwefelsäure nach *A* herüberfliefsen, so dass dessen Inhalt sich sehr stark erhitzt, öffnet, wenn keine Gasblase mehr kömmt, das Wachsstöpfchen auf *a* ein wenig, und saugt an *d* so lange, bis die letztkommende Luft nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt. Nach dem Erkalten bringt man den Apparat wieder auf die Wage und stellt durch zu demselben gelegte Gewichte das Gleichgewicht her. Ihre Summe ist gleich der Menge der in der Substanz enthalten gewesenen Kohlensäure. — Die Resultate sind sehr genau.

bb. *Wenn ihre Basen mit Schwefelsäure unlösliche Salze bilden.*

Man kann in dem Falle die Methode aa. nicht gut anwenden, weil das gebildete unlösliche schwefelsaure Salz, z. B. Gyps, die noch nicht zerlegte Portion der kohlensauren Verbindung theilweise vor der Zerlegung schützt; man ändert daher den Apparat so ab, wie ihn Fig. 35. darstellt.

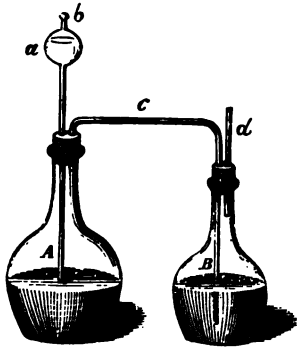
Fig. 35.



Die Veränderung betrifft einzig und allein die Röhre *a*, welche oben, wie die Figur zeigt, eine eingelöthete Glaskugel enthält und unten in eine feine Spitze ausgezogen ist.

Das Verfahren ist folgendes: In *A* bringt man die abgewogene Substanz nebst Wasser. Die Kugelröhre *a* enthält verdünnte Salpetersäure, und zwar mehr als das kohlensaure Salz zur Zersetzung bedarf; sie wird durch das aufgedrückte Wachskügelchen *b* am Herausfliefsen aus der engen Oeffnung gehindert. Die Spitze der Röhre *a* taucht nicht in das Wasser in *A*. — Nachdem der Apparat auf der Wage in's Gleichgewicht gesetzt ist, dreht man die Röhre *a* vorsichtig herab, so dass die Spitze fast auf den Boden von *A* kommt, lässt alsdann durch momentanes Oeffnen des Wachsstöpfchens ein wenig Salpetersäure ausfliefsen und fährt so fort, bis alles kohlensaure Salz zersetzt ist. Man stellt nunmehr *A* in heifses Wasser, öffnet das Wachsstöpfchen ein wenig, nimmt aus dem Wasserbad, trocknet ab; saugt die Kohlensäure aus dem Apparat und bestimmt nach dem Erkalten die Gewichtsabnahme.

Fig. 35.



Man sieht auf den ersten Blick, dass man dem Apparate auch eine andere Einrichtung geben kann, dass man z. B. statt mit dem Kölbchen *B* die Röhre *c* mit einem Chlorcalciumrohr oder einer Röhre, die mit schwefelsäuregetränktem Bimsstein oder Asbest gefüllt ist, versehen kann, — dass man ferner die zur Zersetzung bestimmte Substanz in einem anfangs aufrecht stehenden, nach dem Tariren umzuwerfenden Röhrchen in die im Kölbchen befindliche verdünnte Säure bringen kann etc. — Diese Modificationen ändern, sofern sie mit Ueberlegung vorgenommen werden, die Resultate wenig oder nicht.

§. 106.

9. Kieselsäure.

I. Bestimmung.

Die Bestimmung der Kieselsäure geschieht immer auf eine und dieselbe Weise, indem man die lösliche Modification durch Abdampfen in die unlösliche Modification überführt.

Hat man freie Kieselsäure in wässriger oder saurer Lösung, so verdampft man diese zur Trockne, glüht und wägt.

II. Trennung der Kieselsäure von den Basen.

a. *In Verbindungen, die sich in Wasser lösen.*

Man versetzt die Lösung mit Salzsäure im Ueberschuss, verdampft im Wasserbade zur Trockne, erhitzt im Luft- oder Sandbade unter Umrühren, bis alle Feuchtigkeit verjagt ist, digerirt den Rückstand mit Salzsäure, setzt Wasser zu, erwärmt gelinde und filtrirt ab. Die Kieselsäure wird mit heifsem Wasser ausgewaschen, ganz vollständig getrocknet und geglüht. — Eigenschaften des Rückstandes §. 67. 9. Die Resultate sind genau. Die Basen, welche man als Chlorverbindungen im Filtrat hat, bestimmt man nach oben angegebenen Methoden. — Weicht man von dem bezeichneten Verfahren ab, bringt man z. B. die Masse nur fast, aber nicht völlig zur Trockne, so hat man Verlust, indem in solchem Falle ein Theilchen der Kieselsäure in die Auflösung über geht. — Trocknet man die Kieselsäure vor dem Glühen nicht vollkommen, so hat man ebenfalls leicht Verlust, indem der bei raschem Erhitzen entweichende Wasserdampf Theilchen der leichten und lockern Kieselsäure wegführt.

b. *In Verbindungen, die durch Salzsäure oder Salpetersäure zerlegt werden.*

Man übergiefst die höchst fein gepulverte Verbindung, nachdem man sie bei 100° (nicht bei höherer Temperatur) getrocknet hat, in einer Schale von Platin oder ächtem Porzellan mit starker Salzsäure oder (falls die Substanz Blei oder Silber enthält) Salpetersäure und digerirt bei sehr gelinder Wärme bis zur völligen Zersetzung der Substanz, das ist, bis man beim Umrühren mit einem unten rund geschmolzenen Glasstabe kein sandiges Pulver mehr fühlt und kein knirschendes Geräusch mehr wahrnimmt.

Die Kieselverbindungen verhalten sich bei dieser Behandlung nicht alle gleich, sondern sie zeigen einige Verschiedenheiten; so schwellen manche zu einer gallertartigen Masse auf, während sich bei anderen die Kieselsäure als leichter, pulveriger Niederschlag abscheidet; — so werden manche sehr leicht und schnell, andere erst bei längerer Digestion in der Wärme zerlegt.

Nach geschehener Zersetzung verdampft man das Ganze im Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand bis zur Verjagung aller Feuchtigkeit, digerirt ihn bis zur Lösung der Basen mit Salz- oder Salpetersäure, und verfährt überhaupt genau nach II. a.

c. *In Verbindungen, die durch obige Säuren nicht zerlegt werden.*

α. Man schliefst dieselben je nach der Natur der Basen mit kohlensaurem Natron, Barythydrat oder kohlensaurem Baryt auf (das Nähere siehe §. 20.) und verfährt mit der erhaltenen salzsauren oder salpetersauren Lösung nach II. b.

β. Man mischt in einem Platinschälchen oder einem geräumigen Platintiegel 1 Theil der fein geschlämmten Substanz innig mit etwa 6 Theilen reinen fein gepulverten Flussspathes, befeuchtet das Gemenge mit reiner concentrirter Schwefelsäure und rührt es mit Hülfe eines Platindrahtes zu einem gleichförmigen Brei an. Den Platindraht streicht man an etwas Flussspathpulver ab und bringt dieses ebenfalls in den Tiegel. Man erwärmt nun gelinde. Es entweicht Fluorsilicium- und Fluorwasserstoffgas. Zuletzt steigert man die Hitze zum gelinden Glühen, so dass die Schwefelsäure vollständig verjagt wird. Den Rückstand, der jetzt von Kieselsäure befreit ist, digerirt man längere Zeit mit concentrirter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt von dem gröfstentheils ungelöst bleibenden Gyps ab und bestimmt die Basen nach den im fünften Abschnitte zu beschreibenden Trennungsmethoden. — Dieses Verfahren ist nur dann anzurathen, wenn man die Alkalien in Verbindungen bestimmen will, deren anderweitige Bestandtheile man bereits nach II. c. α. bestimmt hat. — Mit grofsem Vortheile wendet man zur Aufschliefsung unlöslicher Silicate auch reine rauchende Flusssäure an. Da diese Methode jedoch nur Wenigen zugänglich ist, indem sie einen kleinen Destillirapparat von Platin erfordert, so begnüge ich mich damit, sie erwähnt zu haben. — Minder kostspielig und sehr zu empfehlen ist auch der Brunner'sche Apparat von Blei zum Aufschliefsen mit Fluorwasserstoffgas, vergl. Poggendorffs Annalen XLIV. S. 134. —

Zweite Gruppe.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

§. 107.

1. Chlorwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

a. Die Chlorwasserstoffsäure wird fast immer als Chlorsilber bestimmt. — Man versetzt die Lösung mit salpetersaurer Silberlösung, welcher man etwas freie Salpetersäure zugemischt hat, im Ueberschuss, wäscht den entstandenen, durch Schütteln verei-

nigten Niederschlag durch Decantation aus, trocknet und glüht das Chlorsilber. Die Einzelnheiten des Verfahrens siehe §. 86. — Man hüte sich, die mit Salpetersäure versetzte Lösung zu erwärmen, ehe man die Silberlösung zugesetzt hat. — Sobald letztere im Ueberschuss vorhanden ist, scheidet sich das Chlorsilber beim Schütteln sogleich vollständig ab und die Flüssigkeit wird bei einigem Stehen in der Wärme unter allen Umständen ganz klar, daher die Bestimmung der Salzsäure mit Silber leichter auszuführen ist, als die des Silbers mit Salzsäure.

b. Will man die Salzsäure in wässriger Lösung bei Abwesenheit aller sonstigen Substanzen bestimmen, so gelangt man auch durch Abdampfen einer gewogenen Menge mit überschüssigem Ammoniak, Trocknen des Rückstandes im Wasserbade und Wägen des Salmiaks zu ganz befriedigenden Resultaten. Vrgl. Vers.Nr.10.

II. Trennung des Chlors von den Metallen.

a. *In löslichen Chlormetallen.*

Man verfährt genau wie in I. a. Im Filtrat trennt man die zu bestimmenden Metalle vom überschüssigen Silbersalz nach den im fünften Abschnitt anzugebenden Methoden. — Bei einigen Verbindungen hat man besondere Vorsichtsmafsregeln anzuwenden, so namentlich beim Zinnchlorid und bei den Chlorverbindungen des Antimons. Würde man bei diesen auf die gewöhnliche Weise verfahren, so schlüge sich mit dem Chlorsilber Zinnoxyd-Silberoxyd und bei Antimon basisches Salz nieder. Bei diesem kann man dem genannten Uebelstande durch Zusatz von Weinsäure leicht vorbeugen; bei Zinnchlorid aber ist man genöthigt, das Metall durch Schwefelwasserstoff auszufällen (vgl. §. 96.) und im Filtrat die Salzsäure zu bestimmen (vergl. §. 133.). Man hüte sich, die gefällte Flüssigkeit so zu erwärmen, dass Salzsäure entweichen kann.

b. *In unlöslichen Chlormetallen.*

α. In solchen, welche sich in Salpetersäure lösen. Man bringt durch die genannte Säure ohne Anwendung von Wärme in Lösung und verfährt nach I. a.

β. In solchen, welche sich in Salpetersäure nicht lösen (Chlorblei, Chlorsilber, Quecksilberchlorür).

aa. Chlorblei und Chlorsilber analysirt man in der Regel, indem man sie durch Wasserstoffgas in Metall verwandelt (siehe §. 86. und 87.) und das Chlor aus dem Verlust bestimmt. Chlorsilber kann man auch in einem Porzellantiegel mit 3 Theilen koh-

lensaurem Natron-Kali bis zum Zusammensintern glühen. Beim Behandeln mit Wasser bleibt das metallische Silber ungelöst, in Lösung hat man Chloralkalimetall, mit welchem nach II. a. zu verfahren.

bb. Quecksilberchlorür zerlegt man durch Digestion mit Kalilauge. Im Filtrat bestimmt man die Salzsäure nach II. a. Das Oxydul löst man in Königswasser und bestimmt das Quecksilber nach §. 89.

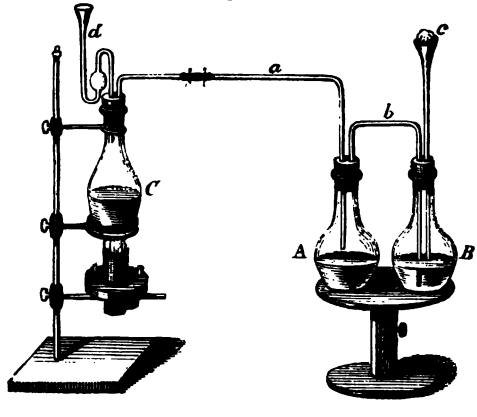
c. Die *löslichen Chlorverbindungen der Metalle der vierten, fünften und sechsten Gruppe* können alle auch durch Schwefelwasserstoff, respective Schwefelammonium zerlegt werden. Die Salzsäure bestimmt man alsdann im Filtrat nach §. 133. Diese Methode kommt selten in Anwendung.

d. In vielen Chlormetallen (z. B. denen der ersten und zweiten Gruppe) kann das Chlor auch aus dem Verlust bestimmt werden, indem man die Basis durch Abdampfen mit Schwefelsäure und Glühen in schwefelsaures Salz verwandelt und als solches wägt. (Diese Methode ist unzulässig bei Chlorsilber und Chlorblei, welche nur schwierig und unvollkommen, sowie bei Quecksilberchlorür, Quecksilberchlorid und Zinnchlorid, welche nicht oder fast nicht durch Schwefelsäure zerlegt werden.)

Anhang:

Bestimmung des Chlors in freiem Zustande. Hat man Chlor in wässriger Lösung, so versetzt man sie mit überschüssigem Ammoniak. Es entweicht Stickgas, die Auflösung enthält Chlorammonium, in welchem das Chlor nach II. a. bestimmt wird, ($3Cl+4NH_3=N+3[NH_4, Cl]$). — Will man gasförmig sich entwickelndes Chlor bestimmen, so leitet man es durch verdünntes Ammoniak und verfährt ebenso. Zur Austreibung des Chlors und zur Aufnahme des Ammoniaks wendet man zweckmäfsig nebenstehenden Apparat an.

Fig. 36.



Seine Einrichtung ist fast ohne Erklärung verständlich. Die Röhre *a*, welche an ihrem

untern Ende nicht in das Ammoniak taucht, wird mit dem Apparate *C*, aus dem sich das Chlor entwickelt, in Verbindung gesetzt. Die Röhre *b* leitet das in *A* nicht absorbirte Gas in das im Kölbchen *B* befindliche Ammoniak, und was hier etwa noch entweichen sollte, wird in der Röhre *c* absorbirt, in deren Trichter man mit Ammoniak feucht zu erhaltende Baumwolle legt und deren unterster, schief abgeschnittener Theil kaum in das Ammoniak eintaucht. Es ist nothwendig, dass schon in *A* eine mehr als hinreichende Menge Ammoniak enthalten sei. Zuletzt giefst man, um den Rest des Chlors auszutreiben, durch die Trichterröhre *d*, welche während des Versuchs mit Kochsalzlösung gefüllt war, eine Lösung von doppelt kohlensaurem Kali zu der noch sehr sauren Flüssigkeit in *C*. —

Aufser der genannten Methode lassen sich zur Bestimmung des freien Chlors auch die im §. 137. unter der Ueberschrift Chlorimetrie angeführten Verfahrungsweisen anwenden. — Dieselben müssen immer angewendet werden, wenn neben Chlor Salzsäure vorhanden ist.

§. 108.

2. Bromwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Hat man freie Bromwasserstoffsäure in Lösung, so fällt man mit Silberlösung und verfährt in allen Stücken wie bei Chlor, §. 107. Eigenschaften des Bromsilbers §. 68. 2. — Resultate völlig genau.

II. Trennung des Broms von den Metallen.

Die Brommetalle werden genau so wie die entsprechenden Chlormetalle analysirt, und zwar lassen sich sämmtliche bei Chlor sub a. — d. angeführten Methoden anwenden. Bei Zerlegung von Bromverbindungen durch Schwefelsäure (vergl. §. 107. II. d.) nehme man keine Platintiegel, indem diese durch das freiwerdende Brom angegriffen würden, sondern Porzellantiegel.

Anhang: Bestimmung des freien Broms.

Hat man das Brom in wässriger Lösung, so verfährt man genau wie bei wässriger Chlorlösung (§. 107., Anhang); — hat man es mit Wasser gemischt, so giefst man ziemlich viel Wasser hinzu und nimmt das Zumischen des Ammoniaks in einem geräumigen Kolben vor, am besten durch eine Trichterröhre. Das entweichende Stickgas leitet man in dem Falle mittelst eines

Schenkelrohrs durch verdünntes Ammoniak, mischt zuletzt beide Flüssigkeiten und verfährt wie oben. Auf diese Art beugt man mit Sicherheit jedem Verlust vor.

§. 109.

3. Jodwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Hat man Jodwasserstoffsäure in Lösung, so fällt man mit salpetersaurem Silber und verfährt genau wie bei Chlorwasserstoffsäure (§. 107.). Eigenschaften des Jodsilbers §. 68. 3. Resultate völlig genau.

Eine andere Methode, die jedoch lediglich bei Scheidungen der Jodwasserstoffsäure von Chlor- und Bromwasserstoffsäure in Anwendung zu kommen pflegt, und für diesen Zweck hohen Werth hat, ist folgende: Man versetzt mit Palladiumchlorürlösung, so lange noch ein Niederschlag entsteht, lässt zwölf Stunden stehen, filtrirt den braunschwarzen Niederschlag auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn mit warmem Wasser aus, und trocknet bei einer Temperatur von etwa 70—80°, bis der Niederschlag constantes Gewicht zeigt. Man kann das Trocknen sehr beschleunigen, wenn man nach dem Auswaschen das Wasser mit etwas Alkohol und diesen mit ein wenig Aether verdrängt. — Am besten jedoch ist es, den Niederschlag im leeren Raume neben Schwefelsäure zu trocknen. Eigenschaften des Niederschlages §. 68. 3. Die Methode giebt bei behutsamem Trocknen sehr befriedigende Resultate; trocknet man hingegen nahe bei 100°, so riecht der Niederschlag nach Jod und man erleidet einen geringen Verlust.

II. Trennung des Jods von den Metallen.

Von den Jodmetallen gilt dasselbe, was von den Brommetallen gesagt wurde. Will man in Jodalkalimetallen, welche freies Alkali enthalten, das Jod als Jodsilber fällen, so sättige man zuerst das freie Alkali beinahe ganz mit Salpetersäure, füge dann überschüssige Silberlösung und endlich Salpetersäure bis zur stark sauren Reaction zu. Fügt man von Anfang überschüssige Säure zu, so kann sich freies Jod ausscheiden, welches von Silberlösung nicht vollständig in Jodsilber verwandelt wird.

In Bezug auf die in Wasser unlöslichen Salze ist zu erwähnen, dass man viele zweckmäfsiger durch Kochen mit Kali zersetzt, als in verdünnter Salpetersäure löst, weil sich bei letzterem Verfahren leicht Jod ausscheidet. Dies gilt namentlich

von Kupfer-, Palladium- und Quecksilberjodür. Quecksilberjodid digerirt man mit Kali bis zur vollständigen Zerlegung (es scheidet sich Quecksilberoxydhydrat aus, während sich lösliches Kaliumquecksilberjodid bildet), fügt Schwefelammonium, dann Salmiak im Ueberschuss zu und filtrirt das nach §. 89. zu bestimmende Quecksilbersulfid ab. Im Filtrat bestimmt man das Jod nach §. 133.

Bei den in Wasser löslichen Verbindungen kann man das Jod auch als Palladiumjodür fällen.

Anhang: Bestimmung des freien Jods.

Hat man freies Jod, etwa in feuchtem Zustande, oder eine Jodlösung, so kann man nicht wie bei Brom und Chlor durch Zusammenbringen mit Ammoniak seine Ammoniumverbindung hervorbringen, denn es würde hierdurch Jodstickstoff erzeugt, der durch überschüssiges Ammoniak nicht zerlegt wird. Man verfährt daher am besten folgendermafsen: Zu dem freien Jod oder der Jodlösung setzt man ziemlich viel Wasser und alsdann Kalilauge bis zum Verschwinden der braunen Farbe. Die Lösung macht man mit verdünnter Salpetersäure vorsichtig fast neutral, fügt dann Silberlösung im Ueberschuss, zuletzt Salpetersäure bis zur sauren Reaction zu und verfährt mit dem Niederschlage, welcher fünf Theile des vorhandenen Jods als Jodsilber, den sechsten als jodsaures Silberoxyd enthält, gerade so, als ob er reines Jodsilber wäre. Durch das Glühen geht das jodsaure Silberoxyd in Jodsilber über. Man bekommt ein um ein Unbedeutendes zu geringes Resultat, weil das jodsaure Silberoxyd in Salpetersäure nicht ganz unlöslich ist.

§. 110.

4. Cyanwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Die Cyanwasserstoffsäure bestimmt man im freien Zustande am besten als Cyansilber; in ihren Verbindungen entweder auf dieselbe Weise oder aus ihren Zersetzungsproducten, siehe organische Elementaranalyse. Hat man freie Blausäure in Lösung, so versetzt man dieselbe in ziemlich verdünntem Zustande mit salpetersaurer Silberlösung im Ueberschuss und bestimmt das niedergeschlagene Cyansilber nach §. 86.

II. Trennung des Cyans von den Metallen.

a. *In löslichen Cyanmetallen* (ausgenommen Cyanquecksilber). Man versetzt mit Silberlösung im Ueberschuss, fügt als-

dann Salpetersäure zu bis zur sauren Reaction und verfährt wie in I. Die Basen bestimmt man im Filtrat, nach Entfernung des überschüssigen Silbersalzes, siehe Abschnitt V.

b. *In unlöslichen Cyanmetallen, die sich leicht in verdünnter Salpetersäure lösen.*

Man löst dieselben durch Schütteln mit höchst verdünnter Salpetersäure in einem mit Glasstopfen verschlossenen Glase, fügt salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss hinzu und verfährt wie in II. a.

c. *In allen unlöslichen Cyanmetallen.*

Man glüht und bestimmt das Metall im Rückstand, und zwar entweder durch directe Wägung oder durch Lösen in Säure und Fällung. Das Cyan bestimmt man entweder aus dem Verlust oder nach der Methode der organischen Elementaranalyse. Viele Cyanmetalle kann man statt durch Glühen auch durch Abdampfen mit Salzsäure zersetzen.

d. *In Cyanquecksilber.*

Man fällt die wässrige Lösung mit Schwefelwasserstoff. Das Cyan bestimmt man in einer andern Portion nach der Methode der qualitativen Stickstoffbestimmung §. 147.

III. Analyse der Ferrocyan- etc. Verbindungen.

a. *Alkalifreie Verbindungen.*

Man glüht dieselben auf's heftigste in einem Porzellantiegel, trägt zuletzt in kleinen Portionen Salpeter in den Tiegel, schmilzt mit demselben eine Zeit lang, behandelt den erkalteten Rückstand mit Wasser und trennt die zurückbleibenden Oxyde nach im 5. Abschnitte anzugebenden Methoden. Das Cyan bestimmt man durch Glühen mit Kupferoxyd, siehe Abschnitt VI. (Würde man diese Methode bei alkalihaltigen Verbindungen in Anwendung bringen, so hätte man beim Eintragen des Salpeters eine mehr oder minder heftige Verpuffung zu erwarten.)

b. *Alkalihaltige Verbindungen.*

Man dampft mit concentrirter Schwefelsäure, rauchender Salpetersäure oder Königswasser ab, je nachdem die Verbindung leichter durch das eine oder das andere Reagens zersetzt wird, verjagt zuletzt alle freie Säure, glüht und verfährt im Uebrigen

wie in a. — Verbindungen, die durch die genannten Säuren nicht vollständig zersetzt werden, z. B. Kobaltcyanidkalium, glüht man entweder sehr lange an der Luft oder man glüht sie mit Kupferoxyd, durch welches letztere unter allen Umständen vollständige Zerlegung herbeigeführt wird.

c. Bei *Ferrocyanverbindungen*, welche ein flüchtiges Metall enthalten, z. B. Quecksilber, die sonach beim Glühen einen Bestandtheil verlieren würden, bestimmt man diesen in einer neuen Portion, indem man dieselbe je nach Umständen in Salzsäure oder Kali löst und mit Schwefelwasserstoff das flüchtige Metall ausfällt.

§. 111.

5. Schwefelwasserstoffsäure.

I. Bestimmung.

Den Schwefelwasserstoff bestimmt man im freien Zustande am zweckmäfsigsten als Schwefelarsen, — in Schwefelmetallen bestimmt man den Schwefel entweder ebenfalls als Schwefelarsen, am häufigsten aber als schwefelsauren Baryt.

a. Hat man Schwefelwasserstoff in wässriger Lösung, so versetzt man dieselbe in einer verschlossenen Flasche mit einer salzsauren Auflösung von reiner arseniger Säure im Ueberschuss, lässt absitzen, filtrirt auf einem gewogenen Filter ab, wäscht mit kaltem Wasser vollständig aus, trocknet bei 100° und wägt. Eigenschaften des Niederschlages §. 66. — Ueber die Art, wie man von einem gröfsern Quantum schwefelwasserstoffhaltigen Wassers eine bestimmte Menge abmisst, vergl. unten Mineralwasser-Analyse.

b. Entwickelt sich Schwefelwasserstoff in gasförmigem Zustande, so leitet man dasselbe in eine Auflösung von arseniger Säure in Kalilauge, setzt nach Beendigung der Operation Salzsäure zu bis zur sauren Reaction, lässt absitzen und verfährt mit dem Niederschlage von Arsensulfür wie in I. a. — Zur Entwicklung und Absorption des Gases bedient man sich desselben Apparates, und zur Austreibung des zuletzt im Apparat noch befindlichen Schwefelwasserstoffgases derselben Methode, welche wir oben (§. 107., Anhang) beschrieben haben. Der Kolben wird jedoch im vorliegenden Falle mäfsig erwärmt, ehe man die Lösung des doppelt kohlensauren Alkali's eingiefst.

II. Trennung des Schwefels von den Metallen.

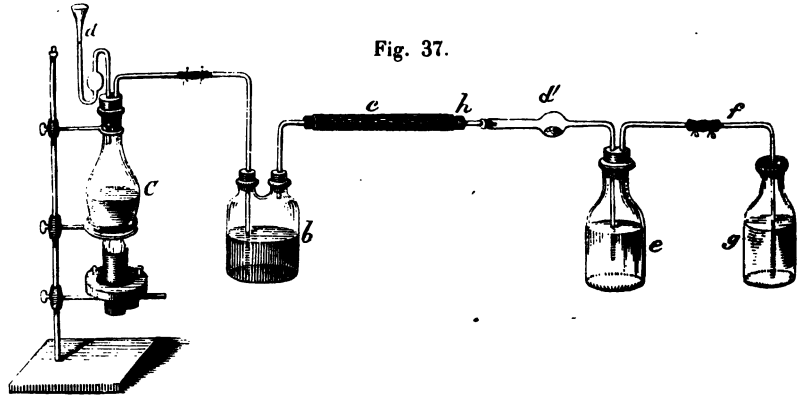
1. *Methoden auf trocknem Wege.*

a. *In sämmtlichen Schwefelverbindungen, welche beim Erhitzen keinen Schwefel verlieren.* Man mengt die abgewogene, gepulverte Substanz mit 3 Theilen wasserfreiem kohlensauren Natron und 3 Theilen Salpeter mit Hülfe eines alsdann mit kohlensaurem Natron abzuspülenden runden Glasstabes, erhitzt das Gemenge in einem Porzellantiegel bei allmälig gesteigerter Hitze bis zum Schmelzen, erhält es eine Zeit lang darin, lässt erkalten, erwärmt den Rückstand mit Wasser, filtrirt und bestimmt im Filtrat, welches allen Schwefel als schwefelsaures Alkali enthält, die Schwefelsäure nach §. 100. Das ungelöst gebliebene Metall, Metalloxyd oder kohlensaure Salz betimmt man je nach Umständen entweder durch directe Wägung oder auf eine sonstige geeignete Weise.

b. *In Schwefelmetallen, welche beim Erhitzen Schwefel verlieren.* Man mengt die fein gepulverte Verbindung mit 4 Theilen kohlensaurem Natron, 8 Salpeter und 16 reinem, völlig trocknem Kochsalz und verfährt wie in II. a.

c. *In Schwefelmetallen, deren Radicale mit Chlor feuerbeständige Verbindungen eingehen.* Man bedient sich des folgenden Apparates.

Fig. 37.

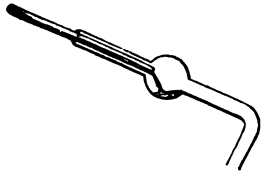


C ist ein zur Entwicklung von Chlorgas eingerichteter Kolben, *b* enthält concentrirte Schwefelsäure, *c* Chlorcalcium (beide

dienen zum Trocknen des Chlors); d' ist eine Kugelröhre, welche rechtwinklig gebogen ist und deren abwärts steigender Schenkel mittelst eines Korkes luftdicht in die mit Wasser zu drei Viertheilen angefüllte Flasche e taucht, f leitet das überschüssige Chlorgas in das Glas g, welches mit Kalkmilch oder Kalilauge gefüllt wird, damit man vom Chlorgeruch nicht belästigt werde.

Wenn der Apparat zugerichtet ist, wägt man die Substanz in einem engen, am einen Ende zugeschmolzenen Glasröhrchen und bringt sie aus diesem mit der Vorsicht in die Kugel von d', dass die Röhrenansätze rein bleiben (siehe Figur 38.).

Fig. 38.



Man verbindet sodann d' mit c und e und veranlasst nunmehr eine langsame, gleichmäfsige Chlorentwicklung. Wenn der Apparat ganz damit gefüllt ist, demnach der von Flüssigkeit leere Raum in e gelbgrüne Färbung zeigt, erhitzt man die Kugel d' ganz gelinde. Die Schwefelverbindung wird bei dieser Operation zerlegt, das Metall geht in Chlormetall, der Schwefel in Chlorschwefel über, welcher in die Flasche e fliefst. Mit dem Wasser in Berührung kommend, zerlegt er sich anfänglich in Salzsäure und unterschweflige Säure, unter Abscheidung von Schwefel. Die unterschweflige Säure zerfällt ihrerseits in Schwefel und in schweflige Säure und diese geht durch Einwirkung des Chlorwassers in e in Schwefelsäure über. Das Endresultat der Zersetzung ist demnach Schwefelsäure und mehr oder weniger abgeschiedener Schwefel. Die Operation ist beendigt, wenn aus der Kugel nichts mehr abdestillirt. Man erwärmt alsdann die Röhre d' von der Kugel nach dem gebogenen Ende zu und bewirkt so, dass aller Chlorschwefel nach e übergeht, lässt den Apparat noch eine kurze Weile zusammen, schneidet alsdann die Röhre d' unter der Biegung ab und wirft das abgeschnittene Ende in die Flasche e. Man erwärmt diese gelinde, bis das freie Chlor entwichen ist, lässt sie 12 Stunden oder überhaupt so lange stehen, bis der abgeschiedene, anfangs flüssig erscheinende Schwefel erhärtet ist, filtrirt alsdann diesen auf einem gewogenen Filter ab, wäscht ihn aus, trocknet und wägt. In dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrat bestimmt man die Schwefelsäure nach §. 100. Addirt man alsdann den direct und den in Form von schwefelsaurem Baryt gewogenen Schwefel, so bekommt man die Gesammtmenge des in der analysirten Verbindung ent-

halten gewesenen. — Die in der Kugelröhre zurückgebliebene Chlorverbindung wird entweder als solche gewogen (Chlorsilber, Chlorblei etc.), oder man löst sie, im Falle dies nicht zulässig ist (wie bei Kupfer, welches zum Theil als Chlorür, zum Theil als Chlorid zurückbleibt), in Wasser, Königswasser oder einem andern geeigneten Mittel und bestimmt das Metall nach den oben angeführten Methoden. Um die Chlorsilber oder Chlorblei enthaltende Kugelröhre zurückwägen zu können, reinigt man sie von ersterem nach §. 86., von letzterem, indem man das Chlorblei mit ein wenig Schwefelleber zusammenschmilzt und alsdann mit Wasser ausspült.

Die sub c. angeführte Methode wendet man ihrer Umständlichkeit halber nicht leicht zur Analyse einfacher Schwefelmetalle an: unentbehrlich ist sie aber zur Analyse von manchen zusammengesetzten Schwefelverbindungen.

2. Methoden auf nassem Wege.

a. *In allen festen Schwefelmetallen, ausgenommen Schwefel-, Blei, -Baryum, -Strontium und -Calcium**). Man wägt dieselben im fein gepulverten Zustande in einem kleinen auf einer Seite zugeschmolzenen Glasröhrchen ab und wirft dasselbe in eine starke, ziemlich geräumige, mit einem Gasstopfen verschliefsbare Flasche, welche eine zur Zersetzung mehr als hinreichende Menge von rother, rauchender (von Schwefelsäure vollkommen freier) Salpetersäure enthält. Unmittelbar nach dem Hineinwerfen verschliefst man die Flasche fest. Wenn die am Anfang stürmische Einwirkung nachgelassen hat, schüttelt man ein wenig um, und wenn hierdurch keine neue Reaction entsteht und die Dämpfe in der Flasche sich verdichtet haben, nimmt man den Stopfen weg, setzt ihn, nachdem man einen dünnen Glashaken in die Mündung gehängt hat, wieder locker auf und erwärmt die Flasche gelinde.

α. Aller Schwefel ist oxydirt worden, die Flüssigkeit ist vollkommen klar. Man verdünnt mit viel Wasser und bestimmt die gebildete Schwefelsäure nach §. 100. (Man versäume nicht, den Niederschlag vollständig mit heifsem Wasser auszuwaschen.) Die im Filtrat befindlichen Basen trennt man vom überschüssigen Barytsalz nach den im fünften Abschnitte anzugebenden Methoden.

---

*) Die Analyse des erstern ist bereits §. 87. 5. beschrieben, bei der Analyse der anderen kann man auf ähnliche Weise verfahren, besser zerlegt man sie aber auf trocknem Wege.

β. Es schwimmt noch ungelöster Schwefel in der Flüssigkeit herum.

aa. *Es ist kein Wismuth zugegen.* Man setzt in kleinen Portionen chlorsaures Kali zu, digerirt, bis aller Schwefel gelöst ist und verfährt wie in II. 2. a. *α.*

bb. *Es ist Wismuth zugegen.* Man verdünnt mit Wasser, filtrirt, sammelt den Schwefel auf einem gewogenen Filter, wäscht ihn mit verdünnter Essigsäure aus, trocknet und wägt ihn. Im Filtrat bestimmt man das Wismuth nach §. 91. 1. c. und in der von dem Schwefelwismuth abfiltrirten, mit Salzsäure angesäuerten Flüssigkeit die Schwefelsäure wie in II. 2. a. *α.* Die aus dem schwefelsauren Baryt berechnete Schwefelmenge addirt man zur ersterhaltenen.

b. *In gelösten Schwefelmetallen der Alkalien und alkalischen Erden.* Schwefelmetalle, welche unterschwefligsaures oder schwefelsaures Salz enthalten, werden nach §. 132. analysirt.

α. Die Schwefelmetalle enthalten keinen Ueberschuss an Schwefel.

aa. Man zerlegt sie mit Salzsäure und leitet das Gas in eine mit Ammoniak übersättigte Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure. Das Nähere siehe I. b. Die Basis behält man in der Retorte als Chlormetall. Damit man dasselbe leicht bestimmen kann, bedient man sich zur Austreibung des Schwefelwasserstoffs aus dem Apparat einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak.

bb. Man setzt zu der Auflösung eine überschüssige Menge einer mit Ammoniak übersättigten Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure, fügt alsdann Salzsäure zu und verfährt wie in I. b. — Die Basis trennt man alsdann von der überschüssigen arsenigen Säure nach den Methoden des 5ten Abschnittes.

β. Die Schwefelmetalle enthalten überschüssigen Schwefel. Man verfährt wie in II. 2. b. *α.* aa., mit dem Unterschiede, dass man den in der Retorte abgeschiedenen Schwefel auf einem gewogenen Filter sammelt, auswäscht, trocknet, wägt und die gefundene Menge zu der aus dem Schwefelarsen berechneten addirt.

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Chlorsäure.

§. 112.

1. Salpetersäure.

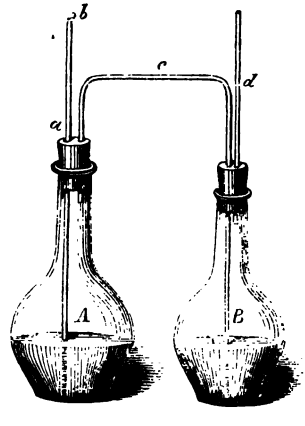
I. Bestimmung.

Wenn man freie Salpetersäure in Lösung hat, bestimmt man dieselbe entweder aus der Menge des damit in Verbindung tretenden Baryts oder aus der Quantität Kohlensäure, welche dadurch aus doppelt kohlensaurem Natron ausgetrieben wird.

a. Man versetzt die Lösung mit Barytwasser, bis die Reaction eben alkalisch geworden ist, verdampft die Lösung langsam an der Luft bis fast zur Trockne, verdünnt den Rückstand mit Wasser, filtrirt, wäscht den durch Einwirkung der atmosphärischen Kohlensäure auf den Ueberschuss des Barytwassers gebildeten kohlensauren Baryt aus, bestimmt in dem mit den Waschwassern vereinigten Filtrat den Baryt nach §. 74. und berechnet für je 1 Aeq. Baryt 1 Aeq. Salpetersäure. — Die Genauigkeit der Resultate hängt ganz von der Ausführung ab. Man vermeide vor Allem einen grofsen Ueberschuss von Barytwasser und sehe darauf, dass man die abgedampfte Flüssigkeit nicht eher filtrire, als bis ihre alkalische Reaction völlig verschwunden ist.

b. Man wägt in das Kölbchen *A* (Fig. 39.) eine beliebige Portion der zu prüfenden Flüssigkeit, füllt ein kleines Glasröhrchen mit doppelt kohlensaurem Natron oder Kali (welches zwar Chlornatrium, schwefelsaures Salz etc., nicht aber einfach kohlensaures Alkali enthalten darf, und dessen Quantität mehr als hinlänglich sein muss, die eingewogene Säure zu sättigen), hängt dasselbe an einem Faden in das Kölbchen *A*, indem man den Faden zwischen den Stopfen und den Kolbenhals einklemmt, und bringt nunmehr den Apparat (welcher im Uebrigen genau nach der im §. 105. gegebenen Beschreibung vorgerichtet ist) auf der Wage in's Gleich-

Fig. 39.



gewicht. Man lässt alsdann durch Lüften des Stopfens das Röhrchen sammt dem Faden in das Kölbchen *A* hinabfallen und dreht den Stopfen in demselben Augenblicke luftdicht ein. — Alsbald beginnt eine rasche Kohlensäureentwicklung, welche eine Zeit lang gleichmäfsig bleibt, dann langsamer wird und endlich aufhört. Wenn dieser Punkt erreicht ist, stellt man das Kölbchen *A* in Wasser, welches so heifs ist, dass man eben noch den Finger kurze Zeit hineinhalten kann (Temp. 50 — 55° Cels.). Sobald die dadurch neuerdings veranlasste Kohlensäureentwicklung nachgelassen hat, öffnet man das Wachsstöpfchen *b* auf der Röhre *a* ein wenig, nimmt das Kölbchen aus dem Wasserbad und saugt alsdann mittelst eines durchbohrten Korkes an *d*, bis alle noch im Apparate befindliche Kohlensäure durch Luft ersetzt ist. Nach dem Erkalten stellt man den Apparat wiederum auf die Wage und legt Gewichte zu demselben, bis das Gleichgewicht wieder hergestellt ist. Die Summe derselben ist gleich dem Quantum der entwichenen Kohlensäure. — Für je 1 Aeq. Salpetersäure erhält man 2 Aeq. Kohlensäure ($NaO, 2CO_2 + NO_5 = NaO, NO_5 + 2CO_2$). Die Resultate sind sehr befriedigend *). Dass diese Methode nicht nur zur Bestimmung der freien Salpetersäure, sondern auch zu der der meisten anderen Säuren dienen kann, ergiebt sich von selbst, sowie auch, dass die Resultate nur dann Werth haben, wenn die Salpetersäure allein in Lösung ist. — Ich habe diese allgemeine Methode der Säurebestimmung deswegen bei der Salpetersäure angeführt, weil sie hier von besonderem Nutzen sein kann, indem es uns an einfachen und genauen Bestimmungsmethoden für dieselbe fehlt.

II. Trennung der Salpetersäure von den Basen.

Von den angeführten Methoden sind die sub a. und b. beschriebenen die besten. Die sub c., d. und e. angegebenen liefern der mannichfachen Umwege halber nur bei sehr sorgfältiger Ausführung befriedigende Resultate und werden daher, wenn die Wahl freigestellt ist, nicht gerne angewendet.

a. *In sämmtlichen wasserfreien Salzen.*

α. Man bestimmt die Basis nach den oben angegebenen Methoden und berechnet die Salpetersäure aus dem Verlust.

---

*) Vergleiche: Neue Verfahrungsweisen zur Prüfung der Potasche und Soda, der Aschen, der Säuren und des Braunsteins auf Gehalt und Handelswerth von Dr. R. Fresenius und Dr. H. Will. Heidelberg 1843.

β. (Nicht anwendbar auf das Ammoniaksalz.) Man mengt die zerriebene Verbindung mit 2 bis 3 Theilen völlig wasserfreien Boraxglases, bringt die Mischung in einen Platintiegel, wägt ihn im Ganzen, erhitzt sehr allmälig, bis zuletzt der Tiegelinhalt ruhig fliefst, lässt erkalten und wägt wieder. Die Gewichtsabnahme ist gleich der Menge der Salpetersäure. Resultate genau. (Schaffgottsch, Poggend. Annal. Bd. LVII. S. 260.

b. *In wasserhaltigen Salzen.*

Man bestimmt in einer Portion die Basis nach II. a. α., in einer zweiten das Wasser und die Säure (letztere aus dem Volum des Stickgases) nach der Methode der organischen Elementaranalyse §. 148. — Hat man das nöthige Quecksilber nicht, so bestimmt man nach der angegebenen Methode nur das Wasser und die Basis und berechnet die Salpetersäure aus dem Verlust. — Anstatt des im §. 148. vorgeschriebenen doppeltkohlensauren Natrons müsste man zum Austreiben der Luft aus der Verbrennungsröhre (sofern man Wasser- und Stickstoffbestimmung vereinigen wollte) bis zu anfangender Zersetzung erhitztes kohlensaures Bleioxyd nehmen.

c. *In löslichen Salzen, deren Basen durch Baryt oder Schwefelbaryum vollständig ausgefällt werden.*

Man versetzt die Lösung mit Barytwasser, respective Schwefelbaryum, bis zur alkalischen Reaction, bestimmt die Basis im Niederschlage nach den früher angegebenen Methoden, dampft das Filtrat zur Trockne ab, nimmt den Rückstand mit Wasser auf (die Lösung darf nicht mehr alkalisch reagiren) und verfährt mit der erhaltenen Lösung von salpetersaurem Baryt, wie in I. a. — Hat man zum Ausfällen Schwefelbaryum angewendet, dessen Ueberschuss beim Verdampfen an der Luft in unlöslichen schwefelsauren und unterschwefligsauren Baryt übergeht, so vollbringt man das Ausziehen der abgedampften Masse, wie in II. d.

d. *Im Baryt-, Strontian- und Kalksalz.*

Man versetzt die Lösung mit Schwefelsäure im möglichst geringen Ueberschuss und fügt bei dem Strontian- und Kalksalz Alkohol zu, um die Abscheidung der schwefelsauren Salze vollständiger zu machen. Die Filtrate versetzt man tropfenweise mit Barytwasser bis zur schwach alkalischen Reaction, verdampft, ohne zuvor zu filtriren, im Wasserbade zur Trockne, erhitzt den Rückstand mit Wasser (welches dadurch keine alkalische Reaction

annehmen darf), filtrirt, wäscht den Rückstand mit siedendem Wasser aus, bis die ablaufende Flüssigkeit durch Schwefelsäure nicht mehr getrübt wird und verfährt mit der erhaltenen Lösung von salpetersaurem Baryt, wie in I. a.

e. *In löslichen Salzen der fünften und sechsten Gruppe.*

Man versetzt die ganz verdünnte Lösung in einer mit einem Glasstopfen verschliefsbaren Flasche mit starkem Schwefelwasserstoffwasser in möglichst geringem Ueberschuss (wenn man dasselbe portionenweise zusetzt und die Flasche dazwischen schüttelt, lässt sich der Punkt am besten treffen), lässt absitzen, filtrirt und verfährt mit dem Filtrat, wie in II. d. (Das beim Sättigen mit Barytwasser entstehende Schwefelbaryum geht beim Abdampfen an der Luft durch Sauerstoffaufnahme in unlöslichen schwefelsauren und unterschwefligsauren Baryt über.)

f. *Unlösliche salpetersaure Metalloxyde* können zwar durch Digestion mit Schwefelwasserstoffwasser oder Schwefelbaryumlösung ebenfalls zerlegt werden, weit zweckmäfsiger analysirt man sie jedoch nach II. a. oder b.

§. 113.

2. Chlorsäure.

I. Bestimmung.

Die Chlorsäure wird behufs ihrer Bestimmung entweder in Salzsäure übergeführt, oder man bestimmt sie aus dem Verlust, oder aus dem Volum des Sauerstoffs, welchen sie liefert.

Hat man Chlorsäure in wässriger Lösung, so bestimmt man sie am einfachsten folgendermafsen. Man setzt eine wässrige Lösung von schwefliger Säure zu, bis die Flüssigkeit auch nach dem Umschütteln stark darnach riecht, digerirt eine Zeit lang in verschlossener Flasche, fügt alsdann eine verdünnte Auflösung von saurem chromsauren Kali hinzu, bis aller Geruch nach schwefliger Säure verschwunden ist, versetzt mit Salpetersäure, dann mit salpetersaurem Silberoxyd im Ueberschuss und verfährt nach §. 107. Aus dem Chlorsilber berechnet man die Chlorsäure.

II. Trennung der Chlorsäure von den Basen.

Man setzt das Salz in einem Tiegel einer allmälig gesteigerten Hitze aus, bis es zuletzt bei heftigem Glühen im verschlossenen Tiegel an Gewicht nicht mehr abnimmt. Man behält im Rück-

stande Chlormetalle (z. B. bei den alkalischen Salzen, dem chlorsauren Blei- oder Silberoxyd etc.) oder Metalloxyd (z. B. bei chlorsaurer Thonerde etc.) Die Chlorsäure findet man aus dem Verlust. — Enthalten die Salze Wasser, so nimmt man das Glühen in einem Retörtchen vor und leitet die entweichenden Gase durch eine gewogene Chlorcalciumröhre. — Der Gewichtsverlust des ganzen Apparates giebt die Menge des entwichenen Sauerstoffs an. Dass letzterer zur Controle auch über Quecksilber aufgefangen und gemessen werden kann, liegt auf der Hand.

Fünfter Abschnitt.

Die Trennung der Körper.

§. 114.

Wir haben im vierten Abschnitte die Methoden betrachtet, nach welchen Basen und Säuren bestimmt werden, wenn nur eine Base oder eine Säure in einer Verbindung enthalten ist. Dieser Abschnitt war die Vorbereitung zu dem gegenwärtigen, in welchem wir von der Trennung der Körper handeln, d. h. von der Gewichtsbestimmung der Basen und Säuren in Verbindungen, in welchen mehrere oder viele Basen oder Säuren neben einander enthalten sind.

Der genannte Zweck kann auf zweierlei Weise erreicht werden, nämlich a. durch directe, — b. durch indirecte Analyse. — Unter der erstern versteht man eine solche, bei welcher die Basen oder Säuren wirklich von einander geschieden werden. So trennen wir Kali und Natron durch Platinchlorid, — Kupfer und Wismuth durch Cyankalium, — Arsen und Eisen durch Schwefelwasserstoff, — Jod und Chlor durch salpetersaures Palladiumoxydul, — Phosphorsäure und Schwefelsäure durch Baryt, — Kohle und Salpeter durch Wasser etc. etc. In allen diesen Fällen bringt man demnach einen der Körper in unlöslichen Zustand

unter Umständen, bei denen der andere in Lösung kommt oder umgekehrt. Diese Art der Analyse ist die am häufigsten angewendete. Sie verdient bei freigestellter Wahl den Vorzug. —

Indirect hingegen nennt man eine Analyse dann, wenn bei derselben keine wirkliche Scheidung erzielt wird, sondern wenn anderweitige Umstände herbeigeführt werden, aus denen man die Quantität der neben einander befindlichen Basen oder Säuren berechnen kann. — So lässt sich die Quantität des Kali's und Natrons in einer beide Basen enthaltenden Verbindung bestimmen, wenn man sie in schwefelsaure Salze verwandelt, diese wägt und die Schwefelsäure darin bestimmt (§. 115.), — so lässt sich Eisenoxydul neben Eisenoxyd bestimmen, indem man die Quantität Gold bestimmt, welche durch ersteres aus Goldchlorid abgeschieden wird etc. — Die indirecte Analyse lässt sich in überaus vielen Fällen anwenden; mit wahrem Vortheil wird sie übrigens in der Regel nur da gebraucht, wo es an guten eigentlichen Scheidungsmethoden fehlt. Die speciellen Fälle, in denen sie directer Analyse vorzuziehen ist, lassen sich unmöglich alle vorhersehen, ich habe daher im Folgenden nur diejenigen bezeichnet, welche häufig in Anwendung kommen. Was die bei indirecten Analysen vorkommenden Berechnungen betrifft, so habe ich dieselben im Allgemeinen in der zweiten Unterabtheilung »Berechnung der Analysen« gegeben; wo es übrigens zweckmäfsiger erschien, ist gleich bei der Methode das Nöthige angeführt.

Ich hatte bei der Bearbeitung des folgenden Abschnittes zwei Zwecke vor Augen, erstens sollte derselbe ein sicherer Führer bei praktischen Arbeiten sein, zweitens sollte er eine möglichst übersichtliche Belehrung, einen möglichst klaren Blick in das ganze Gebiet verschaffen. — In Folge dessen habe ich die uns bekannte Gruppeneintheilung beibehalten und nach systematischer Weise, so weit es durchführbar war, erst die Trennung aller in eine Gruppe gehörenden Körper von denen der andern (vorhergehenden), sodann die Trennung einzelner Körper von allen oder von einzelnen der früheren Gruppen, und endlich die Trennung der in eine Gruppe gehörenden Körper von einander behandelt, denn so glaubte ich meine Absicht am sichersten zu erreichen. — Es versteht sich von selbst, dass die Methoden, welche zur Scheidung aller Körper einer Gruppe von denen einer andern angeführt sind, auch zur Scheidung eines in die Gruppe gehörenden Körpers von einem oder mehreren der andern Gruppe anwendbar sind. Auch soll durch Anführung speciellerer Methoden keineswegs

gesagt sein, dass diese immer den allgemeineren vorzuziehen sind. Die Entscheidung, welche die bessere sei, muss in der Regel bei jedem speciellen Falle dem Einzelnen überlassen bleiben, indem sie von den Umständen abhängt. — In Bezug auf die allgemeinen Scheidungsmethoden der Körper einer Gruppe von denen einer andern, bemerke ich, dass die angeführten mir vor anderen zweckmäfsig erschienen sind. Ich möchte aber der Meinung vorbeugen, als ob andere passend und rationell angeordnete nicht ebenfalls, in speciellen Fällen vielleicht noch besser, zum Ziele führen könnten. Dem Scharfsinn des Arbeitenden steht hier ein weites Feld offen.

Bei den Basen wie auch bei den Säuren liegt im Allgemeinen die Annahme zu Grunde, dass man sie im freien Zustande oder in Form eines in Wasser löslichen Salzes habe. Wo von dieser Annahme abgewichen werden musste, ist jedesmal speciell darauf aufmerksam gemacht.

Von der Masse von Methoden, welche sich zu allgemeinen oder speciellen Scheidungen angeführt finden, habe ich die ausgewählt, welche durch die Erfahrung bestätigt und durch genaue Resultate ausgezeichnet sind. — Fanden sich zwei, welche in Bezug auf die beiden genannten Punkte sich gleich stehen, so führte ich entweder beide an, oder ich gab der einfacheren den Vorzug. — Methoden, die in Vorschlag gekommen sind, aber später begründete Widerlegung erfahren, oder sich bei eigenen Versuchen als unhaltbar bewiesen haben, wurden geradezu weggelassen. — So weit es irgend möglich war, habe ich mich bemüht, die Fälle genau zu charakterisiren, in denen von mehreren Methoden die eine oder die andere vorzugsweise anwendbar ist. —

Wo die Genauigkeit der Scheidung sich bereits aus dem im vierten Abschnitte Gesagten ergiebt, sind nähere desfallsige Angaben weggelassen. — Wo Paragraphe früherer Abschnitte besondere Berücksichtigung verdienen, sind dieselben in Parenthese beigefügt.

Analytische Methoden für Substanzen, welche im Leben häufig vorkommen (Potasche, Soda, Braunstein, Chlorkalk etc.), habe ich an den Orten, wo es mir am passendsten erschien, anhangsweise eingeschaltet. Dieselben hätten wohl vielleicht mit gröfserem Rechte verdient, im speciellen Theile des Werkchens aufgeführt zu werden; ich glaube aber, dass dieser Fehler

in der Eintheilung durch den Nutzen überwogen wird, der daraus entsteht, dass auf diese Art die betreffenden Scheidungen nicht ganz aus dem Zusammenhange gerissen worden sind. —

I. Die Scheidung der Basen von einander.

Erste Gruppe.

Kali, Natron, Ammoniak.

§. 115.

1. Natron von Kali.

Von allen Methoden, welche zur wirklichen Trennung des Natrons vom Kali in Vorschlag gekommen sind, liefert nur die, nach welcher das Kali mittelst Platinchlorids abgeschieden wird, ein wirklich genaues Resultat. Sie gründet sich darauf, dass Kaliumplatinchlorid in Weingeist unlöslich, Natriumplatinchlorid hingegen löslich ist. — Aufser dieser directen Analyse lässt sich zum Behufe der Gewichtsbestimmung der beiden Alkalien auch recht gut eine indirecte Analyse anwenden.

a. *Directe Analyse* (durch Platinchlorid).

Eine unerlässliche Bedingung dieser Methode ist, dass man die beiden Alkalien als Chlormetalle habe. — Sind sie nicht in diesem Zustande, so müssen sie demzufolge erst in denselben übergeführt werden. — In den meisten Fällen reicht ein blofses Abdampfen mit überschüssiger Salzsäure hin, diesen Zweck zu erreichen; bei Gegenwart von Phosphorsäure, Schwefelsäure und Borsäure gelingt dies nicht. Die Methoden, welche dazu dienen, die Alkalien von diesen Säuren zu trennen und in Chlormetalle überzuführen, siehe §§. 100., 101. und 102.

Man bestimmt die Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums (§§. 71., 72.), löst sie in wenig Wasser auf, setzt eine wässrige Lösung von Platinchlorid im Ueberschusse zu, verdampft im Wasserbade bis fast zur Trockne, übergiefst den Rückstand mit Weingeist von 76 — 80 Proc. und filtrirt nach einigen Stunden das ungelöst gebliebene Kaliumplatinchlorid ab, siehe §. 71.

(Ist die ablaufende Flüssigkeit stark gelb gefärbt, so kann man sicher sein, eine hinlängliche Menge Platinchlorid angewendet zu haben.) — Die Quantität des Natrons bestimmt man in der Regel, indem man von der Summe des Chlornatriums und Chlorkaliums die aus dem Kaliumplatinchlorid gefundene Menge des letztern abzieht. — Will man das Natron direct bestimmen, so verfährt man mit dem Filtrat nach §. 128.

b. *Indirecte Analyse.*

Man verwandelt beide Alkalien in neutrale schwefelsaure Salze (§§. 71., 72.) wägt sie als solche, bestimmt ihren Gehalt an Schwefelsäure (§. 100.) und berechnet aus diesen Daten die Quantitäten des Kali's und Natrons, siehe unten »Berechnung der Analysen«.

2. Ammoniak von Natron und Kali.

Die Methoden, das Ammoniak von den fixen Alkalien zu trennen, lassen sich am besten übersehen, wenn man folgende Fälle unterscheidet:

a. *Die Salze der zu trennenden Alkalien enthalten die nämliche und zwar eine flüchtige Säure und lassen sich durch Trocknen bei* 100° *von allem Wasser befreien, ohne Ammoniak zu verlieren* (z. B. die Chlormetalle).

Man wägt die Totalmenge der Salze in einem Platintiegel ab, erhitzt anfangs gelinde, zuletzt längere Zeit zum schwachen Glühen, lässt erkalten und wägt. Die Abnahme des Gewichts giebt die Menge des Ammoniaksalzes an. — Ist die vorhandene Säure Schwefelsäure, so ist erstens zu berücksichtigen, dass das Erhitzen sehr allmälig geschehen muss, indem sonst durch Decrepitiren des schwefelsauren Ammoniaks Verlust entsteht, — und zweitens, dass bei den fixen schwefelsauren Alkalien ein Theil der Schwefelsäure des schwefelsauren Ammoniaks zurückbleibt, so dass sie zuvor durch Glühen in einer Atmosphäre von kohlensaurem Ammoniak in neutrale Salze verwandelt werden müssen, ehe ihr Gewicht bestimmt werden kann, vergl. §§. 71., 72. — (In gewissen Fällen ist die sub. a. angegebene einfache Methode auch dann anwendbar, wenn das Ammoniak an eine andere Säure gebunden ist, als die fixen Alkalien, so liefse sich z. B. Chlorammonium oder kohlensaures Ammoniak auf die genannte Art vortrefflich von schwefelsauren Alkalien trennen.)

b. *Bei den zu trennenden Salzen ist eine oder die andere der in* a. *angegebenen Bedingungen nicht erfüllt.*

Lassen sich die Umstände nicht in einfacher Weise in der Art abändern, dass die Methode a. anwendbar wird, so müssen die fixen Alkalien und das Ammoniak in verschiedenen Portionen der zu untersuchenden Verbindung bestimmt werden. — Die zur Bestimmung des Natrons und Kali's zu verwendende wird geglüht, bis alles Ammoniak entfernt ist und mit dem Rückstande nach §. 115. 1. verfahren. — Die Bestimmung des Ammoniaks geschieht in einer andern Portion nach §. 73. 2. β.

c. *Man hat Verbindungen, welche nur Ammoniak und Natron enthalten.*

In solchen Fällen kann die Scheidung auch durch Platinchlorid auf dieselbe Art wie die Trennung des Natrons vom Kali (§. 115. 1. a.) ausgeführt werden.

Zweite Gruppe.

Baryt, Strontian, Kalk, Magnesia.

I. Trennung der Oxyde der zweiten Gruppe von denen der ersten.

§. 116.

Es gelingt nicht, die sämmtlichen alkalischen Erden von den Alkalien durch Anwendung eines Fällungsmittels zu trennen, man hat deren zwei nöthig, um den genannten Zweck zu erreichen. — Unter Alkalien verstehen wir hier Kali und Natron, sollte Ammoniak zugegen sein, so scheidet man dieses zuerst durch Glühen nach der § 115. beschriebenen Weise. —

a. *Man hat sämmtliche alkalische Erden von Kali und Natron zu trennen.*

Man versetzt die Lösung mit Chlorammonium, dann mit kohlensaurem Ammoniak, dem man Aetzammoniak zugemischt hat, im Ueberschuss, erwärmt gelinde und filtrirt (§§. 74., 75., 76.).

Der Niederschlag enthält den *Baryt, Strontian* und *Kalk* als kohlensaure Salze. — Das Filtrat nebst den Waschwassern wird zur Trockne verdampft und der Rückstand zur Entfernung

der Ammoniaksalze geglüht. Man nimmt denselben mit Wasser auf (wobei meist etwas Magnesia ungelöst bleibt), setzt, ohne zuvor abfiltrirt zu haben, Barytwasser im Ueberschuss zu, erhitzt zum Kochen und filtrirt heifs.

Der Niederschlag enthält die *Magnesia* als Oxydhydrat. Man bestimmt sie nach §. 77. 1. b. Das Filtrat enthält *Kali* und *Natron* nebst überschüssigem Baryt. — Man fällt diesen durch mit Ammoniak versetztes kohlensaures Ammoniak, filtrirt, verdampft, verwandelt die Alkalien, wenn nöthig, durch nochmaliges Abdampfen mit Salzsäure in Chlormetalle und wägt sie als solche §§. 71., 72.

Die Genauigkeit dieser Trennungsweise der Magnesia von den Alkalien ergiebt sich aus dem directen Versuch Nr. 64.

b. *Man hat einzelne der alkalischen Erden von Kali und Natron zu trennen.*

1. Baryt von Kali und Natron.

Man fällt den Baryt durch verdünnte Schwefelsäure (§. 74. 1. a.), verdampft das Filtrat zur Trockne und glüht den Rückstand unter Zusatz von kohlensaurem Ammoniak (§§. 71. 1. — 72. 1.). Man trage Sorge, dass die Quantität der zugesetzten Schwefelsäure hinreiche, um auch die Alkalien vollständig in schwefelsaure Salze zu verwandeln.

Diese Methode ist ihrer gröfsern Genauigkeit halber der in a. angegebenen vorzuziehen, sobald man Baryt nur von einem der beiden fixen Alkalien zu trennen hat, sind hingegen beide zugegen, so ist die andere bequemer, weil man dabei die Alkalien als Chlormetalle erhält.

2. Strontian von Kali und Natron.

Der Strontian kann, ebenso wie der Baryt, von den Alkalien durch Schwefelsäure geschieden werden. Die Methode, denselben als schwefelsauren Strontian zu fällen, ist jedoch bei freigegebener Wahl der in a. beschriebenen nicht vorzuziehen, vergleiche §. 75.

3. Kalk von Kali und Natron.

Man fällt den Kalk mit oxalsaurem Ammoniak (§. 76. 2. b. α.), verdampft das Filtrat zur Trockne und bestimmt die Alkalien im geglühten Rückstande. Resultate noch genauer als nach a.

4. Magnesia von Kali und Natron.

Die zu beschreibende Trennungsweise erfordert, dass die Basen als Chlorüre vorhanden sind. Man versetzt ihre concentrirte Lösung mit fein zerriebenem Quecksilberoxyd im Ueberschuss, verdampft, glüht und trennt die gebildete Magnesia von den alkalischen Chlormetallen durch heifses Wasser (§. 77. 3. b.). (Berzelius.) Resultate sehr genau.

II. Trennung der Oxyde der zweiten Gruppe von einander.

§. 117.

1. Baryt von Strontian.

Man versetzt die neutrale oder schwach saure Lösung mit *Kieselfluorwasserstoffsäure* im Ueberschuss, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt den bei 100° zu trocknenden Niederschlag von Kieselfluorbaryum auf einem gewogenen Filter ab, wäscht mit Wasser aus, bis das letztablaufende nicht im Mindesten mehr sauer reagirt (aber nicht länger), engt Filtrat und Waschwasser ein und fällt daraus den Strontian als schwefelsauren Strontian (§. 75. 1. a.), — Genauigkeit der Resultate ziemlich befriedigend, vergl. Versuch Nr. 65. Dieselbe kann bedeutend gesteigert werden durch Correctionen nach Art der in Versuch Nr. 51. angegebenen. — Eigenschaften des Kieselfluorbaryums §. 45.

Alle anderen Methoden, welche zur Trennung des Strontians vom Baryt in Vorschlag gebracht wurden, sind weit ungenauer als die angeführte. Auch die Trennung der Chlormetalle durch absoluten Alkohol, welche häufig für ziemlich genau gehalten wird, liefert ganz schlechte Resultate. Vergl. Vers. Nr. 66.

2. Baryt von Kalk.

a. Man kann beide als Chlormetalle mittelst *absoluten Alkohols* auf dieselbe Art wie Baryt von Strontian (vergl. Vers. Nr. 66.) trennen. — Die Methode liefert zwar genauere Resultate, als die Trennung des Baryts vom Strontian, dieselben sind aber trotzdem nur annähernd, daher ihr das in b. anzuführende Verfahren vorzuziehen ist. Wollte man sie nichts desto weniger anwenden, so hat man in's Auge zu fassen, dass man vor dem Zusatze des Alkohols die Clormetalle mit ein Paar Tropfen Salzsäure befeuchtet und dass man aus dem Filtrat den Kalk am einfachsten durch Schwefelsäure fällt (§. 76. 1. a.).

b. Man versetzt die Lösung der beiden alkalischen Erden, welche, im Falle sie nicht schon freie Säure enthält, mit Salzsäure angesäuert wird, mit *Schwefelsäure*, die man zuvor mit 300 Theilen Wasser verdünnt hat, so lange ein Niederschlag entsteht, lässt absitzen und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach §. 74. 1. a. Das Filtrat nebst den Waschwassern engt man durch Abdampfen ein und fällt, nach Abstumpfung der freien Säure mit Ammoniak, den Kalk als kleesauren Kalk (§. 76. 2. b α.). Diese Scheidung beruht einfach darauf, dass eine so verdünnte Schwefelsäure Kalksalze nicht, Barytsalze aber so gut wie vollständig fällt. — Resultate genau. —

3. Strontian von Kalk.

Man behandelt die salpetersauren Salze mit *absolutem Alkohol*. Verfahren wie bei der Trennung des Strontians vom Baryt (Vers. Nr. 66.); der ungelöst bleibende salpetersaure Strontian wird auf einem ungewogenen Filter gesammelt, in Wasser gelöst und als schwefelsaurer Strontian bestimmt (§. 75. 1.). — Den Kalk fällt man aus der alkoholischen Lösung als schwefelsauren Kalk. Resultate annähernd.

4. Baryt, Strontian, Kalk und Magnesia von einander.

Man setzt Salmiak zu und fällt den Baryt, Strontian und Kalk mit *kohlensaurem Ammoniak* (§. 74. — 76.), aus dem Filtrat die Magnesia mit *phosphorsaurem Natron* (77. 2.).

Die gefällten kohlensauren Salze verwandelt man in Chlormetalle, scheidet den Baryt vom Strontian und Kalk durch Kieselflusssäure, setzt zum eingeengten Filtrat Schwefelsäure im Ueberschuss, dann Alkohol, filtrirt den schwefelsauren Strontian und Kalk ab, verwandelt sie nach §. 100. 2 b. α. in kohlensaure Salze, diese alsdann in salpetersaure, welche nunmehr nach §. 117. 3. getrennt werden.

5. Baryt und Strontian von Magnesia.

Genauer als nach dem in 4. bezeichneten Verfahren trennt man Baryt und Magnesia, indem man den Baryt mit *Schwefelsäure* (§. 74. 1. a.). und im Filtrat die Magnesia mit *phosphorsaurem Natron* und *Ammoniak* fällt (§. 77. 2.). — Ebenso lässt sich auch Strontian von Magnesia scheiden, die Methode ist jedoch der in 4. angegebenen nicht vorzuziehen.

6. Kalk von Magnesia.

a. Man fällt den Kalk aus der ammoniakalischen, mit Chlorammonium versetzten Lösung durch *kleesaures Ammoniak* (§. 76. 2. b.), die Magnesia im Filtrat mit *phosphorsaurem Natron* (§. 77. 2.). Resultate genauer als nach 4.

b. Wenn Kalk und Magnesia an Phosphorsäure gebunden sind, fällt man den Kalk aus der durch Essigsäure sauren Lösung als oxalsauren Kalk (§. 76. 2. b. β.), im Filtrat die Magnesia als basisch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia (§. 77. 2.).

c. Hat man Magnesia und Kalk als schwefelsaure Salze, so kann man sie auch in der Weise trennen, dass man zuerst nach gelindem Glühen ihr Totalgewicht bestimmt, alsdann den Rückstand mit einer völlig gesättigten *Gypslösung* digerirt, den darin natürlicher Weise ganz unlöslichen schwefelsauren Kalk abfiltrirt und mit Gypslösung so lange auswäscht, bis kein Magnesiasalz mehr im Niederschlag enthalten sein kann. Das Filter legt man noch feucht auf eine dicke Lage Fliefspapier, bis die Flüssigkeit sich so vollständig als möglich in dieses hineingezogen hat, trocknet alsdann und glüht. Die Menge der Magnesia findet man durch Abziehen des erhaltenen Gypses von dem erst gefundenen Totalgewichte der beiden schwefelsauren Salze. — Diese Methode liefert den Kalk etwas zu hoch, demnach die Magnesia etwas zu niedrig, indem der zu wägende schwefelsaure Kalk von der zum Auswaschen verwendeten Gypslösung auf keine Weise ganz vollständig befreit werden kann.

Dritte Gruppe.

Thonerde, Chromoxyd.

I. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den Alkalien.

§. 118.

a. Von Ammoniak trennt man das Chromoxyd und die Thonerde durch Glühen und verfährt dabei ebenso, wie bei der Scheidung der fixen Alkalien von dem Ammoniak (§. 115.).

b. In gleichem Grade einfach ist die Trennung des Kali's und Natrons von Chromoxyd und Thonerde. Man versetzt

die Lösung mit Salmiak in einiger Menge, dann mit *Ammoniak* bis zur alkalischen Reaction, erhitzt und filtrirt ab. Chromoxyd und Thonerde werden als Hydrate niedergeschlagen (§. 78. a. und §. 79. a.), in Auflösung bleiben die Alkalien, welche durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes von dem entstandenen Ammoniaksalze befreit werden.

II. Trennung der Oxyde der dritten Gruppe von den alkalischen Erden.

§. 119.

Es giebt keine Methode, Chromoxyd und Thonerde gleichzeitig von den alkalischen Erden zu trennen, denn wollte man die ersteren bei Gegenwart von Salmiak durch Ammoniak fällen, so erhielte man immer in dem Niederschlag einen Theil der alkalischen Erden, da das Chromoxyd sich bei seiner Abscheidung mit kleinen Mengen derselben verbindet. Wir müssen demzufolge zuerst die Trennung der Thonerde, dann die des Chromoxyds von den alkalischen Erden besprechen.

A. Trennung der Thonerde von den alkalischen Erden.

a. *Man hat sämmtliche alkalische Erden von der Thonerde zu trennen.*

Man versetzt die Lösung mit Chlorammonium, dann mit reinem kohlensäurefreiem *Ammoniak* bis zum gelinden Vorwalten, erwärmt, filtrirt, während man (um den Zutritt der atmosphärischen Kohlensäure zu hindern) den Trichter mit einer Glasplatte sorgfältig bedeckt hält, den Niederschlag ab und wäscht ihn rasch mit heifsem Wasser aus. In Lösung hat man alsdann den Baryt, Strontian und Kalk nebst dem gröfsten Theil der Magnesia, ein kleinerer befindet sich bei dem Thonerdehydrat, gleichsam chemisch damit verbunden. Man löst letzteres in verdünnter Salzsäure, setzt reine *Kalilauge* zu, bis der entstandene Niederschlag von Thonerdehydrat sich wieder gelöst hat, erhitzt, filtrirt heifs von dem ausgeschiedenen Magnesiahydrat ab, löst dieses (nach sorgfältigem Auswaschen mit heifsem Wasser) in etwas Salzsäure auf und fügt diese Lösung zu dem erst erhaltenen, den gröfsern Theil der Magnesia enthaltenden Filtrat. — Zur weitern Trennung der alkalischen Erden verfährt man nach §. 117. — Die Thonerde fällt man aus der kalischen Lösung, indem man sie mit Salzsäure stark ansäuert und dann Ammoniak zufügt (§. 78. a.).

b. *Man hat einzelne der alkalischen Erden von Thonerde zu trennen.*

1. Baryt und Strontian von Thonerde.

Man fällt mit *Schwefelsäure* den Baryt und Strontian (§§. 74., 75.), im Filtrat die Thonerde unter Zusatz von Salmiak mit Ammoniak (§. 78. a.). Diese Methode ist bei Baryt, nicht aber bei Strontian, der in a. angegebenen vorzuziehen.

2. Kalk von Thonerde.

Man setzt zur Auflösung Ammoniak, bis eben ein bleibender Niederschlag entsteht, fügt Essigsäure zu, bis er sich wieder gelöst hat, dann etwas essigsaures Ammoniak und zuletzt oxalsaures Ammoniak im geringen Ueberschuss (§. 76. 2. b. β.), filtrirt den kleesauren Kalk ab und fällt aus der Lösung die Thonerde unter Salmiakzusatz mit Ammoniak (§. 78. a.).

3. Magnesia von Thonerde.

Man setzt zur Auflösung doppelt kohlensaures Kali, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und filtrirt. Der Niederschlag ist kalihaltiges Thonerdehydrat, in Auflösung hat man die gesammte Magnesia. Erstern löst man in Salzsäure und fällt die Thonerde unter Salmiakzusatz mit Ammoniak (§. 78. a.), letztere schlägt man als basisch phosphorsaure Ammoniakmagnesia nieder (§. 77. 2.). Resultate genau. — Man nehme die Fällung mit doppelt kohlensaurem Kali in einem hohen Kolben vor, damit durch Spritzen kein Verlust entsteht.

Diese Methode lässt sich auch zur gleichzeitigen Abscheidung des Kalks und der Magnesia von Thonerde anwenden, jedoch nur dann mit befriedigendem Resultat, wenn die Menge des Kalks gering ist. — Man verdünne in solchem Falle die Flüssigkeit stark, ehe man doppelt kohlensaures Kali zusetzt. — Ist die Quantität des Kalks bedeutend, so schlägt sich stets mit dem Thonerdehydrat doppelt kohlensaurer Kalk nieder, da derselbe in Wasser schwer löslich ist.

B. Trennung des Chromoxyds von den alkalischen Erden.

Handelt es sich darum, die sämmtlichen alkalischen Erden gleichzeitig von dem Chromoxyd zu trennen, so führt man am besten das Chromoxyd in Chromsäure über. Man vermischt zu dem Behuf die gepulverte Substanz mit 2 Theilen reinem *kohlensauren Natron* und $2\frac{1}{2}$ Theilen *Salpeter* und erhitzt in einem

Porzellantiegel zum Schmelzen. Beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit heifsem Wasser löst sich das Chrom als chromsaures Alkali (in dem es nach §. 99. zu bestimmen ist), im Rückstande bleiben die alkalischen Erden im kohlensauren oder auch (Magnesia) kaustischen Zustande.

Dass Baryt und, wenngleich minder genau, Strontian vom Chromoxyd auch durch *Schwefelsäure*, welche man zur sauren Lösung setzt, getrennt werden können, braucht kaum erwähnt zu werden.

III. Trennung des Chromoxyds von der Thonerde.

§. 120.

Es ist aus der qualitativen Analyse bekannt, dass sich Thonerde und Chromoxyd trennen lassen, wenn man ihre Lösung in Kali anhaltend kocht, wobei sich das Chromoxyd als Hydrat abscheidet, während die Thonerde in Lösung bleibt. Diese Scheidungsmethode giebt jedoch bei quantitativen Trennungen kein befriedigendes Resultat, weil das niederfallende Chromoxydhydrat stets einen Gehalt an Thonerde hat.

Sollen genaue Resultate erzielt werden, so wendet man dieselbe Methode an, welche wir als zur Trennung des Chromoxyds von den alkalischen Erden dienend beschrieben haben, d. h. man schmilzt mit Salpeter und Soda (§. 119. B.). Die beim Behandeln der geschmolzenen Masse mit Wasser zurückbleibende Thonerde muss, da sie alkalihaltig ist, nach dem Auswaschen in Salzsäure gelöst und unter Salmiakzusatz mit Ammoniak gefällt werden (§. 78. a.).

Vierte Gruppe.

Zinkoxyd, Manganoxydul, Nickeloxydul, Kobaltoxydul, Eisenoxydul, Eisenoxyd.

I. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den Alkalien.

§. 121.

A. Von Ammoniak.

Man verfährt wie bei der Trennung des Chromoxyds und der Thonerde von Ammoniak (§. 118. a.) oder bestimmt, sofern

dies nicht zulässig, wie z. B. beim Eisensalmiak, in einer Portion das Metall, in einer zweiten das Ammoniak nach §. 73. 2.

B. Von Kali und Natron.

a. *Man hat sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von Kali und Natron zu trennen.*

Man versetzt mit Ammoniak bis neutral, dann mit *Schwefelammonium* und filtrirt die Schwefelmetalle von der die Alkalien enthaltenden Flüssigkeit ab. Bei der Ausführung hat man die beim Schwefelnickel §. 82. angegebenen Vorsichtsmaßregeln wohl zu beachten, andernfalls bleibt ein Theil desselben gelöst. Das Filtrat wird eingedampft, der Rückstand zur Entfernung der Ammoniaksalze geglüht, und die Alkalien nach der oben §. 115. angeführten Methode getrennt.

b. *Man hat einzelne Oxyde der vierten Gruppe von Kali und Natron zu trennen.*

1. Zinkoxyd von Kali und Natron.

Hat man die Basen in Verbindung mit Essigsäure, so kann, wofern keine sonstige Säure zugegen ist, das Zink auch aus der sauren Lösung als Schwefelzink niedergeschlagen und somit von den Alkalien getrennt werden (§. 80.).

2. Nickeloxydul und Kobaltoxydul von den Alkalien.

Man verwandelt die Basen in Chlormetalle, verdampft zur Trockne, bringt den Rückstand in eine Kugelröhre und erhitzt in einem Strome von trocknem Wasserstoffgas. Das Chlornickel und Chlorkobalt gehen hierdurch in Metalle über, die alkalischen Chlormetalle bleiben unverändert. Behandelt man alsdann mit Wasser, so werden diese gelöst, jene bleiben zurück.

3. Eisenoxyd von Kali und Natron.

Man fällt mit Ammoniak und verfährt im Uebrigen so wie bei der Trennung der Thonerde von den Alkalien (§. 118. b.).

II. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von den alkalischen Erden.

§. 122.

a. *Man hat sämmtliche Oxyde der vierten Gruppe von den alkalischen Erden zu trennen.*

Man fällt nach Zusatz von Salmiak (und, wenn sauer, Am-

moniak) mit *Schwefelammonium* wie in §. 121. B. a. Im Filtrat trennt man die alkalischen Erden nach §. 117. — Man sehe darauf, dass das Schwefelammonium frei von kohlensaurem Ammoniak sei und halte während des Filtrirens die Luft sorgfältig ab.

b. *Man hat sämmtliche oder einzelne Oxyde der vierten Gruppe von allen oder von einzelnen alkalischen Erden zu trennen.*

1. Baryt und Strontian von sämmtlichen Oxyden der vierten Gruppe.

Man fällt aus der sauren Lösung den Baryt und Strontian mit *Schwefelsäure*, s. §. 74. 1. u. §. 75. 1. (Bei Baryt immer, bei Strontian zuweilen der in a. angegebenen Methode vorzuziehen.)

2. Kalk von sämmtlichen Oxyden der vierten Gruppe.

a. Man setzt zu der stark verdünnten Lösung Salmiak und Weinsteinsäure, dann Ammoniak in reichlichem Ueberschuss, erwärmt und fällt die klare Flüssigkeit mit oxalsaurem Ammoniak im Ueberschuss. Der abgeschiedene oxalsaure Kalk wird so bald als möglich abfiltrirt und nach §. 76. 2. b. *α.* bestimmt.

b. Hat man den Kalk nur von Zink, Nickel und Kobalt oder auch von kleinen Mengen Mangan zu trennen, so verfährt man wie in a., jedoch ohne Zusatz von Weinsäure.

3. Zinkoxyd von den alkalischen Erden.

Wie Zinkoxyd von den Alkalien, durch Fällung der essigsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff (§. 121. B. b. 1.).

4. Eisenoxyd von Baryt, Strontian und Kalk.

Man fällt mit kohlensäurefreiem *Ammoniak* und filtrirt bei Luftabschluss das niedergeschlagene Eisenoxydhydrat (§. 85.) von der Lösung der alkalischen Erden ab.

5. Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd von Baryt, Strontian und Kalk.

Man versetzt mit kohlensaurem Kali im Ueberschuss, fügt Cyankalium zu, erwärmt sehr gelinde, bis alles gefällte kohlensaure Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd wieder in Lösung ist, und filtrirt die kohlensauren alkalischen Erden von der Lösung der Cyanmetalle in Cyankalium ab. Erstere werden in verdünn-

ter Salzsäure gelöst und nach §. 117. getrennt, letztere scheidet man nach §. 124. 6. u. 7.

6. Kobalt- und Nickeloxydul von Magnesia.

Man fällt die Lösung durch eine Mischung von Chlorkali- und Aetzkali-Lösung. Den Niederschlag, welcher aus Nickelsuperoxyd, Kobaltoxyd und Magnesiahydrat besteht, digerirt man nach völligem Auswaschen noch feucht bei 30—40° C. mit einer überschüssigen Lösung von Quecksilberchlorid. Dabei bildet sich ein Doppelsalz von Mg Cl + 3 Hg Cl und die Talkerde wird aufgelöst, während eine entsprechende Quantität von basischem Quecksilberchlorid ausgefällt wird (Ullgren, Berzel. Jahresber. 21. 146.). Die Lösung und das Waschwasser dampft man unter Zusatz von reinem Quecksilberoxyd ein und bestimmt die Magnesia nach §. 77. 3. b. — Die Oxyde des Nickels und Kobalts werden zur Abscheidung des Quecksilbers geglüht und auf unten anzugebende Weise geschieden.

III. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von denen der dritten Gruppe.

§. 123.

A. Von Thonerde.

a. *Man hat alle Oxyde der vierten Gruppe von der Thonerde zu trennen.*

Man versetzt die Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss und kocht. Eisen, Nickel, Kobalt und Mangan werden als Oxyd- oder Oxydulhydrate abgeschieden, Zinkoxyd und Thonerde kommen in Lösung. Man verdünnt, filtrirt, wäscht aus, fällt aus der Lösung das Zink durch Schwefelwasserstoff, filtrirt das Schwefelzink ab und schlägt im Filtrat die Thonerde nach §. 78. nieder. Die Trennung der Metalloxyde der vierten Gruppe siehe §. 124., hier soll nur erwähnt werden, dass man nicht alles Zink als Schwefelzink bekommt, indem ein Theilchen desselben in dem durch Kali entstandenen Niederschlage enthalten ist.

b. *Man hat einzelne Oxyde der vierten Gruppe von der Thonerde zu trennen.*

1. Zinkoxyd von Thonerde, wie Zinkoxyd von den

Alkalien (§. 121. B. b. 1.), durch Fällung der essigsauren Lösung mit Schwefelwasserstoff (§. 80.). Beide Oxyde erhält man in vielen Fällen am leichtesten in essigsaurer Lösung, wenn man ihre schwefelsaure Lösung mit überschüssigem essigsauren Baryt versetzt. — Man leitet alsdann, ohne zu erwärmen und ohne zu filtriren, Schwefelwasserstoff ein, zieht aus dem abfiltrirten, ausgewaschenen Gemenge von Schwefelzink und schwefelsaurem Baryt jenes mit Salzsäure aus, filtrirt und fällt das Zink nach §. 80. Im Filtrat bestimmt man, nach Ausfällung des Baryts mit Schwefelsäure, die Thonerde nach §. 78.

2. Kobaltoxydul, Nickeloxydul und Zinkoxyd von Thonerde.

Die Scheidung geschieht durch Cyankalium in derselben Weise, in welcher Kobalt, Nickel und Zink von Kalk, Baryt und Strontian getrennt werden, §. 122. 5. Man vermeide Erwärmung. Da die abgeschiedene Thonerde alkalihaltig ist, so muss sie in Salzsäure gelöst und aus der Lösung durch Ammoniak gefällt werden (§. 78.).

B. Von Chromoxyd.

a. *Alle Oxyde der vierten Gruppe von Chromoxyd.*

Man schmilzt die sämmtlichen Oxyde mit Salpeter und Soda, vergl. §. 119. B., kocht den Rückstand mit Wasser, setzt eine nicht zu kleine Menge Weingeist zu und erwärmt einige Stunden hindurch. Man filtrirt alsdann, bestimmt im Filtrat das Chrom nach §. 67., im Rückstande die Basen der vierten Gruppe nach §. 124. — Die Theorie dieses Verfahrens ist folgende: Beim Schmelzen werden die Oxyde des Zinks, Kobalts, Nickels, Eisens und Mangans, das des letztern jedoch nur theilweise, abgeschieden, während sich andererseits mangansaures (vielleicht auch etwas eisensaures) und chromsaures Kali bildet. Beim Kochen mit Wasser kommt dieses nebst übermangansaurem Kali in Auflösung, das durch die Bildung des letztern entstandene Manganhyperoxyd, sowie die oben erwähnten Oxyde bleiben zurück. Bei Zusatz von Alkohol und gelindem Erwärmen wird das übermangansaure Kali zerlegt unter Abscheidung von Superoxyd. Man hat sonach bei der Filtration in Lösung alles Chrom als chromsaures Alkali, im Rückstand alle Metalle der vierten Gruppe.

Hat man mit der in der Natur vorkommenden Verbindung des Chromoxyds mit Eisenoxydul (dem Chromeisenstein) zu thun,

so muss man darauf sehen, dass derselbe höchst fein geschlämmt sei, und dass das Schmelzen lange fortgesetzt werde. Da trotzdem meistens ein Antheil unzerlegt bleibt, was man daran erkennt, dass sich der von Wasser nicht aufgenommene Rückstand nicht vollständig in Salzsäure löst, so bestimmt man das Gewicht des unzersetzten Minerals und zieht es von der angewendeten Gesammtmenge ab.

b. *Einzelne Oxyde der vierten Gruppe von Chromoxyd.*

1. Zinkoxyd, Manganoxydul, Kobaltoxydul und die Oxyde des Eisens von Chromoxyd.

Man versetzt die Lösung mit Weinsteinsäure, fügt Kali im Ueberschuss zu und fällt die völlig klare Lösung mit farblosem Schwefelkalium. — Die hierdurch gefällten Schwefelmetalle der vierten Gruppe trennt man nach §. 124. In der Auflösung bestimmt man das Chrom, indem man sie eindampft, den Rückstand glüht, dann mit Soda und Salpeter (§. 119. B.) schmilzt und im erhaltenen chromsauren Alkali das Chrom nach §. 99. bestimmt. (Statt des Kali's kann man nicht Ammoniak nehmen, denn es ist irrig, dass Ammoniak Chromoxydlösungen bei Gegenwart von Weinsäure nicht fälle. Aus demselben Grunde muss statt Schwefelammoniums Schwefelkalium zum Fällen gewählt werden.) — Enthält die Auflösung wenig Nickel, so kann diese Methode ohne Weiteres angewendet werden, enthält sie viel Nickel, so ist dieselbe nicht eben vortheilhaft, weil man eine überaus grofse Menge Weinsäure braucht, um die Fällbarkeit des Nickels durch Kali aufzuheben.

2. Zinkoxyd, Manganoxydul und Nickeloxydul lassen sich von Chromoxyd auch durch kohlensauren Baryt nach der §. 124. sub 1. β. anzuführenden Methode mit Genauigkeit scheiden. — Man lasse die Digestion mit überschüssigem Fällungsmittel einige Stunden andauern, sonst könnte leicht etwas Chrom gelöst bleiben.

IV. Trennung der Oxyde der vierten Gruppe von einander.

§. 124.

1. Eisenoxyd von Zinkoxyd, Manganoxydul und Nickeloxydul.

Von den beiden im Folgenden anzuführenden Methoden verdient die erste den Vorzug, wenn relativ viel, die letzte, wenn relativ wenig Eisenoxyd zugegen ist.

α. Trennung durch bernsteinsaures Ammoniak.

Man setzt zur Lösung, soferne sie nicht stark sauer ist, Salmiak und neutralisirt sie alsdann mit Ammoniak in der Art, dass der gröfsere Theil des Eisenoxyds ungefällt, ein ganz kleiner aber gefällt ist, fügt eine Auflösung von neutralem bernsteinsauren (oder auch benzoësauren) Ammoniak zu und filtrirt das bernsteinsaure Eisenoxyd von der die übrigen Metalle enthaltenden Lösung ab. Die Einzelnheiten des Verfahrens siehe §. 85. — Die Trennung ist bei gehöriger Sorgfalt ganz vollständig.

β. Trennung durch kohlensauren Baryt.

Diese Methode erfordert, dass die Metalloxyde mit Säuren verbunden sind, welche mit Baryt lösliche Salze bilden. Es ist zweckmäfsig, wenn diese Säuren nicht in zu grofsem Ueberschuss zugegen sind.

Man versetzt die saure, ganz schwach erwärmte (30—40°) Lösung mit noch feuchtem, reinem, künstlich dargestelltem kohlensaurem Baryt (§. 37. 6.), bis derselbe auch nach längerer Digestion mit der Flüssigkeit augenscheinlich im Ueberschuss vorhanden ist, und bis demzufolge bei weiterem Zusatz keine Gasentwicklung mehr erfolgt, lässt den Niederschlag sich absetzen, filtrirt und wäscht sorgfältig aus. Derselbe besteht aus gefälltem basischem Eisenoxydsalz und dem überschüssig zugesetzten kohlensauren Baryt. Man löst ihn in verdünnter Salzsäure, fällt den Baryt mit Schwefelsäure und im Filtrat das Eisenoxyd mit Ammoniak (§. 85.). — In der vom eisenhaltigen Niederschlage abfiltrirten Flüssigkeit, welche neben den Salzen des Mangans, Nickels etc. das gebildete Barytsalz enthält, fällt man den Baryt ebenfalls mit Schwefelsäure und trennt alsdann die Metalle nach den anzugebenden Methoden. — Die Trennung ist bei gehöriger Sorgfalt ganz vollständig. Man trage Sorge, dass das Gemisch nicht mehr, als angegeben, erwärmt werde, weil sich sonst kleine Mengen Mangan etc. mit dem basischen Eisenoxydsalze niederschlagen. Anstatt des kohlensauren Baryts lässt sich auch künstlich dargestellter kohlensaurer Kalk anwenden. Das Barytsalz verdient jedoch in den meisten Fällen den Vorzug, weil der Barytüberschuss leichter vom Eisenoxyd, wie auch aus der Lösung entfernt werden kann. — Man erhält bei dieser Methode immer eher eine Kleinigkeit Eisen zu viel und eine entsprechende Menge der übrigen Metalle zu wenig, indem sich Spuren der letzteren mit dem basischen Eisensalze niederschlagen, als das Umgekehrte.

2. Eisenoxyd von Kobaltoxydul.

Man vollbringt die Scheidung mit bernsteinsaurem Ammoniak genau nach §. 124. 1 *α*. — Durch kohlensauren Baryt oder Kalk ist eine vollständige Scheidung beider Metalle nicht zu bewerkstelligen.

3. Eisenoxyd von Zinkoxyd.

Man fällt aus der essigsauren Lösung, welcher freie Essigsäure zuzusetzen ist, und die aufserdem keine andere Säure enthalten darf, das Zink mit Schwefelwasserstoff (vergleiche Thonerde von Zinkoxyd §. 123. A. b. 1.). Sollte das Schwefelzink bei der ersten Fällung ein wenig Schwefeleisen enthalten und demzufolge keine rein weifse Farbe zeigen, so digerirt man die gefällte Flüssigkeit in gelinder Wärme, bis der Niederschlag rein weifs geworden und leitet nach dem Erkalten neuerdings Schwefelwasserstoff ein.

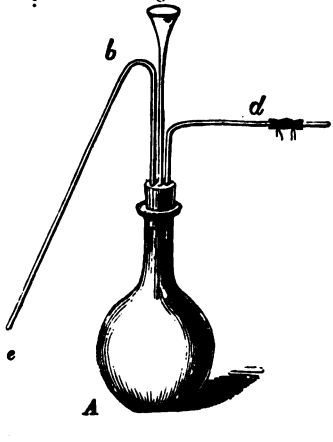
4. Eisenoxydul von Zinkoxyd, Mangan-, Kobalt-, Nickeloxydul.

Man verwandelt das Eisenoxydul in Oxyd (§. 84.) und verfährt wie bei diesem.

5. Eisenoxyd von Eisenoxydul.

Die Trennung derselben ist eine schwierige Aufgabe, und nur bei gröfster Sorgfalt in der Ausführung erhält man befriedigende Resultate. Man kann jedoch die Quantitäten beider auch auf indirecte Weise bestimmen, und in der Regel ist ein derartiges Verfahren der wirklichen Trennung vorzuziehen.

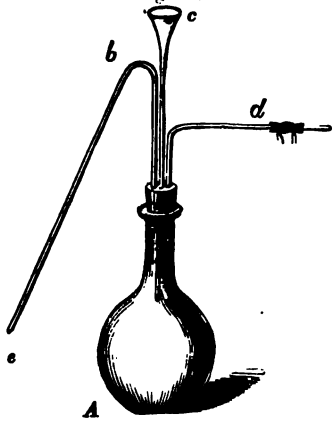
Fig. 40.



α. Analyse durch wirkliche Trennung.

Dieselbe ist nur anwendbar, wenn beide Oxydationsstufen in einem Zustande sind, in welchem sie von Salzsäure gelöst werden, oder wenn man sie bereits in einer Lösung hat, die keine, mit Baryt unlösliche Salze bildende, Säuren enthält. Man bedarf dazu des in Fig. 40. abgebildeten Apparates. — Man bringt die feingepulverte Substanz in den Kolben *A* und leitet durch die Röhre *d* koh-

Fig. 40.



lensaures Gas in denselben. Sobald alle Luft ausgetrieben ist, setzt man, während ununterbrochen ein langsamer Strom von kohlensaurem Gas unterhalten wird, durch die Trichterröhre *c* Salzsäure hinzu und unterstützt ihre Einwirkung durch Erwärmen. Man vermeidet einen allzugrofsen Ueberschuss von Säure. Die erhaltene Lösung verdünnt man durch ausgekochtes, noch heifses Wasser, setzt nach dem Erkalten reinen, frisch gefällten, mit ausgekochtem Wasser zur dünnen Milch angerührten kohlensauren Baryt durch die Trichterröhre so lange zu, bis derselbe unverkennbar im Ueberschuss vorhanden ist, und digerirt eine Zeit lang bei kaum erhöhter Temperatur. Man füllt alsdann den Kolben mit ausgekochtem Wasser bis fast an das Ende der Röhre *b*, lässt absitzen und zieht die klare Flüssigkeit durch die genannte Röhre, welche man langsam und vorsichtig so weit als thunlich in die klare Flüssigkeit hineindreht, ab, füllt, nachdem man die Röhre wieder heraufgedreht hat, neuerdings mit ausgekochtem Wasser an und entfernt wieder; alsdann bringt man den Inhalt des Kolbens mit Hülfe von ausgekochtem Wasser auf ein Filter, wäscht mit solchem Wasser bei Luftabschluss aus und bestimmt in dem Niederschlage das Eisenoxyd (vergl. §. 124. 1. *β*,). In den abgezogenen Flüssigkeiten und dem Filtrat ist der ganze Gehalt des Eisenoxyduls gelöst; man concentrirt, oxydirt (§. 84.) und fällt, nach Entfernung des Baryts, das gebildete Eisenoxyd (§. 85.). Die Genauigkeit des Resultats ist ganz von der Sorgfalt des Arbeitenden abhängig. Sollte die Verbindung einen in Salzsäure unlöslichen Bestandtheil enthalten haben, so erhält man diesen wieder, wenn man den, das basische Eisenoxydsalz enthaltenden, Niederschlag behufs der Eisenbestimmung in Salzsäure löst. Man bestimmt sein Gewicht und zieht es von dem Gesammtgewichte der Substanz ab.

β. Indirecte Analyse.

Dieselbe kann auf sehr mannichfache Art ausgeführt werden. Die beiden im Folgenden anzuführenden Methoden genügen in allen Fällen, in denen die Analyse überhaupt ausführbar ist. Bei beiden bringt man die Substanz zuerst wie in *α.*, oder in ähnlicher Weise, in salzsaure Lösung.

aa. (Nicht anwendbar bei Gegenwart von Arseniksäure.) Man tarirt die Flasche A, in der man die Auflösung vornimmt, so dass man das Gewicht der darin enthaltenen Lösung durch Wägung im Ganzen kennt, gießt alsdann einen Theil, etwa die Hälfte, in ein anderes, mit einem gut eingeriebenen Stopfen verschließsbares, zuvor mit Kohlensäure gefülltes Glas B, und bestimmt die Quantität des Ausgegossenen durch Zurückwägen von A. Man macht nunmehr die in B enthaltene Lösung durch Salzsäure sehr sauer, füllt das Glas beinahe bis oben mit ausgekochtem Wasser, stellt einen gewogenen Streifen blankes Kupferblech (§. 37. 16.) hinein, verstopft, verbindet mit Blase und digerirt in kochendem Wasser, bis die Flüssigkeit farblos oder schwach grünlich geworden ist, zum Zeichen, dass alles Eisenchlorid in Chlorür übergegangen. Man nimmt nunmehr den Kupferstreifen heraus, trocknet und wägt ihn. — In dem Inhalt der Flasche A bestimmt man die Gesammtmenge des Eisenoxyds nach vorhergegangener Oxydation (§. 84.). Die Berechnung ist sehr einfach. — Aus dem bei der letzteren Operation erhaltenen Eisenoxyd erfährt man, wenn man den Theil auf's Ganze berechnet, die Totalmenge des Eisens. Aus der Gewichtsabnahme des Kupfers erfährt man, nach vorhergegangener Berechnung vom Theil auf's Ganze, die Quantität Chlor, welche in der Gesammtlösung dazu diente, aus Eisenchlorür Eisenchlorid zu machen, indem 2 Aeq. aufgelöstes Kupfer 1 Aeq. Chlor entsprechen. — Da nun 1 Aeq. Chlor 2 Aeq. Eisenchlorür in Chlorid verwandelt ($2\,FeCl + Cl = Fe_2Cl_3$), so entsprechen auch 2 Aeq. aufgelöstes Kupfer 1 Aeq. in der Lösung befindlichem Eisenchlorid, oder was dasselbe ist, 1 Aeq. in der ursprünglichen Substanz enthalten gewesenem Eisenoxyd (Fuchs).

bb. Man löst wie in α., setzt zur Auflösung gelöstes Natriumgoldchlorid im Ueberschuss, verschließst die Flasche und lässt das ausgeschiedene reducirte Gold absitzen. Man filtrirt es alsdann ab und bestimmt seine Menge nach §. 93. In der Auflösung oder in einer andern Portion der Substanz bestimmt man alsdann die Totalmenge des Eisens. — Die Berechnung liegt auf der Hand, wenn man sich erinnert, dass 1 Aeq. ausgeschiedenes Gold 6 Aeq. Eisenchlorür oder Eisenoxydul entspricht ($6\,FeCl + AuCl_3 = 3\,Fe_2Cl_3 + Au$) (H. Rose).

6. Kobalt von Nickel.

Beide Metalle können auf verschiedene Art geschieden werden, aber nur eine Methode gewährt ein wirklich genaues Resultat. — Da die Zwecke des Analytikers verschieden sind, so betrachten wir aufser der neuern und genauen Scheidungsweise mit Cyankalium auch die oft bequemere, wenn gleich weniger genaue, ältere Methode von Phillips.

α. Trennung mit Cyankalium, nach Liebig.

Wir besprechen zuerst die Ausführung, dann die Theorie des Verfahrens.

aa. Man versetzt die Lösung beider Metalle mit Salzsäure bis zum starken Vorwalten, fügt Cyankalium zu, bis der entstandene Niederschlag sich wieder gelöst hat, setzt alsdann noch etwas mehr hinzu und kocht die Lösung eine Weile, indem man von Zeit zu Zeit einen oder zwei Tropfen Salzsäure zusetzt, doch nicht so viel, dass die Lösung sauer würde.

bb. Man mischt alsdann die Lösung mit Salzsäure in einem schief stehenden Kolben und kocht sie damit, bis bei erneuetem Zusatz von Salzsäure beim Kochen kein Geruch nach Blausäure mehr wahrnehmbar ist.

cc. Man setzt jetzt Kalilauge im Ueberschuss zu, kocht 10 Minuten damit und filtrirt den Niederschlag von Nickeloxydulhydrat (dessen Gewicht nach dem Auswaschen nach §. 82. bestimmt wird) von der Flüssigkeit ab, welche alles Kobalt als Kobaltcyanidkalium enthält.

dd. Die Flüssigkeit dampft man mit überschüssiger Salpetersäure ein, schmilzt den Rückstand längere Zeit, behandelt ihn mit heifsem Wasser, filtrirt das Kobaltoxyd ab, wäscht es aus, löst es in Salzsäure und bestimmt sein Gewicht nach §. 83.

Wenn man den Vorgang dieses Verfahrens, welches schon aus der qualitativen Analyse zum Theil bekannt ist, verstehen will, muss man, wie es bereits bei dieser geschehen ist, drei Fälle in's Auge fassen, welche bedingt werden durch die relative Menge, in der das Kobaltoxydul zum Nickeloxydul steht; nämlich:

1) $Co : Ni = 2 : 3$
2) $Co : Ni = (2 + x) : 3$
3) $Co : Ni = 2 : (3 + x)$

Wir bekommen alsdann bei der Abtheilung aa. des praktischen Verfahrens in Lösung:

im Falle 1. (3 (NiCy,KCy) + Co_2Cy_6, 3K *)
im Falle 2. (dieselben Verbindungen) + x (Co_2Cy_6, 3K).
im Falle 3. (dieselben Verbindungen) + x (NiCy, KCy). -

Kobaltidcyannickel und Kobaltidcyankalium werden nicht von Salzsäure zerlegt, Cyannickel-Cyankalium aber in der Art, dass Cyannickel ausgeschieden wird, indem sein Lösungsmittel, das Cyankalium, sich mit der Salzsäure zu Blausäure und Chlormetall umsetzt. — Cyannickel mit Salzsäure lange gekocht, erleidet zuletzt dieselbe Umsetzung. — Wirken Cyannickel, Kobaltidcyankalium und Salzsäure auf einander, so entsteht Kobaltidcyannickel, Chlorkalium und Cyanwasserstoff. (3 Ni Cy + Co_2Cy_6, 3 K + 3 Cl H = Co_2Cy_6, 3 Ni + 3 KCl + 3 Cy H.) — Wenn man diese Punkte in's Auge fasst, so ergiebt es sich von selbst, dass wir demnach bei der Abtheilung bb. des praktischen Verfahrens bekommen:

bei 1) als Niederschlag: Co_2Cy_6, 3Ni, —
in Lösung: weder Nickel noch Kobalt, sondern nur K Cl, während CyH entwichen ist.

bei 2) als Niederschlag: ebenfalls Co_2Cy_6, 3Ni, —
in Lösung: das unverändert gebliebene x (Co_2Cy_6, 3 K) neben K Cl.

bei 3) als Niederschlag
am Anfang: Co_2Cy_6, 3 Ni + x Ni Cy (in Lösung weder Nickel, noch Kobalt).
zuletzt: als Niederschlag Co_2Cy_6, 3 Ni, — in Lösung Ni Cl neben K Cl. —

Kobaltidcyannickel mit Kali gekocht setzt sich mit diesem um in Nickeloxydul und Kobaltidcyankalium (Co_2Cy_6, 3 Ni + 3 KO) = (Co_2Cy_6, 3 K + 3 Ni O). — Kobaltidcyankalium mit Kali gekocht bleibt unverändert. — Chlornickel mit Kali gekocht setzt sich um in Nickeloxydul und Chlorkalium. Bei der Abtheilung cc. des praktischen Verfahrens bekommen wir demnach:

bei 1) Co_2Cy_6, 3 K + ... 3 NiO
bei 2) Co_2Cy_6, 3 K + x (Co_2Cy_6, 3 KO) + 3 NiO

*) Das ist 3 Aeq. Cyannickel-Cyankalium und 1 Aeq. Kobaltidcyankalium. Die Bildung des Kobaltidcyankaliums aus dem am Anfange gefällten Kobaltcyanür, welches zuerst als Kobaltcyanür-Cyankalium in Lösung kommt, erklärt sich aus folgendem Schema: [2 (Co Cy, K Cy) + K Cy + Cy H] = (Co_2Cy_6, 3 K + H). Man sieht hieraus, dass zu seiner Bildung ein Ueberschuss von Cyankalium, sowie freie Blausäure nothwendig ist und dass dabei Wasserstoff frei wird.

bei 3) $Co_2 Cy_6$, 3 K + . . . x NiO . . . + 3 NiO,
also in allen Fällen Kobaltidcyankalium und Nickeloxydul.

β. Trennung nach Phillips.

Man versetzt die Lösung mit Salmiak und fügt Ammoniak im Ueberschuss hinzu. Die klare blaue Lösung bringt man in ein verschliefsbares Glas, verdünnt sie stark mit ausgekochtem, heifsem Wasser, fügt Kalilauge zu, so lange noch ein Niederschlag entsteht und bis die blaue Farbe der Flüssigkeit in eine bräunlichrothe übergegangen ist. Man verschliefst alsdann das Glas, lässt klar absitzen und filtrirt das ausgeschiedene Nickeloxydul von der das Kobalt enthaltenden Lösung ab. — Nach dieser Methode ist eine absolute Scheidung nicht möglich, das Kobalt bleibt immer nickelhaltig und mit dem Nickel fällt häufig etwas Kobalt nieder.

7. Kobaltoxydul von Zinkoxyd.

α. Man verfährt wie bei der Trennung des Kobalts von Nickel, dies. §. 6. *α.*; Operation aa. und bb. Man bekommt alsdann, je nach den relativen Verhältnissen des Zinks zum Kobalt (vergl. die bei 6. aufgeführten 3 Fälle) beim Zusatz der Salzsäure am Anfang entweder nur Kobaltidcyanzink (Fall 1.) als weifsen unlöslichen Niederschlag, oder aufserdem in der Lösung noch Kobaltidcyankalium (Fall 2.) oder Chlorzink (Fall 3.). — Beim anhaltenden Kochen mit Salzsäure erhält man jedoch eine klare Lösung, indem das Kobaltidcyanzink allmälig (man kann annehmen ohne Zersetzung) gelöst wird.

Man setzt jetzt Kalilauge im Ueberschuss zu und kocht, bis man eine klare Lösung erhalten hat (man kann annehmen, dass in derselben alles Kobalt als Kobaltidcyankalium, alles Zink als Zinkoxydkali enthalten sei) und fällt aus derselben das Zink durch Schwefelwasserstoff. Mit dem Filtrat verfährt man zur Bestimmung des Kobalts wie in §. 124. 6. *α.* dd. — Die Scheidung ist einfach in der Ausführung und ganz vollständig.

β. Durch Fällung des Zinks aus saurer essigsaurer Lösung mit Schwefelwasserstoff, siehe Eisen von Zink §. 124. 3. Es ist nothwendig, dass die Auflösung viel freie Essigsäure, aber keine andere Säure enthalte.

γ. Berzelius giebt (Jahresbericht 21. 144.) zur absoluten Scheidung des Kobalts vom Zink folgende Methode an. Man

fällt die Lösung mit Kalilauge im Ueberschuss, kocht und filtrirt das etwas Zinkoxyd enthaltende Kobaltoxydulhydrat von der Lösung des Zinkoxyds in Aetzkali ab, wäscht vollständig mit kochendem Wasser aus und bestimmt im Filtrat das Zink (siehe §. 80.) — Den Niederschlag trocknet, glüht und wägt man (vergl. §. 83. b. 1.) und mischt ihn alsdann in einem Porzellantiegel mit reinem (aus Alkohol umkrystallisirtem) Zucker. — (Am besten dürfte es sein, den Niederschlag erst im Achatmörser zu zerreiben und letztern alsdann mit Hülfe des Zuckerpulvers von dem noch an den Wänden haftenden Oxyd zu befreien.) Man erhitzt nunmehr langsam bis zum vollständigen Verkohlen des Zuckers, setzt alsdann den mit seinem Deckel bedeckten Porzellantiegel in ein Bad von Magnesia in einen gröfsern, ebenfalls bedeckten Thontiegel und erhitzt in einem Windofen bis zu der stärksten Hitze, die der Ofen zu geben vermag, eine Stunde lang. Unter diesen Umständen werden die Metalle reducirt, kohlehaltiges Kobalt bleibt zurück, das Zink raucht vollständig weg; den Rückstand behandelt man mit Salpetersäure, und bestimmt das Kobalt durch Fällung mit Kalilauge und Wägung des Niederschlags als erstes Kobaltoxyduloxyd, (§. 83. b. 1.). Die Differenz dieses Gewichts und des zuvor erhaltenen ist gleich der Menge des mit dem Kobaltoxydul niedergefallenen Zinkoxyds. — Diese Methode schliefst keine Fehlerquelle in sich, indem das Kobalt in beiden Fällen als erstes Oxyduloxyd ($4\,CoO + Co_2O_3$) gewogen wird. — Dampft man dagegen die salpetersaure Lösung nach der Originalangabe von Berzelius ab, und wägt das aus dem salpetersauren Salz durch Glühen entstandene Oxyd, so macht man einen Fehler, da da man alsdann im ersten Falle das Kobalt als erstes Oxyduloxyd wägt, im letzten als zweites ($CoO + Co_2O_3$), vergl. §. 83.

δ. Nach Ullgren (Berz. Jahresber. 21. 145.) fällt man unter den beim Zink nöthigen Vorsichtsmafsregeln (§. 80.) die Lösung mit kohlensaurem Natron. Die Niederschläge werden sorgfältig mit kochendem Wasser ausgewaschen, getrocknet, geglüht und gewogen. Man zerreibt sie alsdann fein, bringt einen abgewogenen Theil des Pulvers in die Kugel einer Kugelröhre und erhitzt dieselbe, während man einen langsamen Strom von Wasserstoff durchleitet, zum anfangenden Glühen. Sobald kein Wasser mehr gebildet wird, lässt man die Masse im Wasserstoffstrome erkalten. Sie enthält alles Kobalt als Metall, alles Zink als Oxyd. Jetzt wird das Rohr an einem Ende zugeschmolzen, mit einer concentrirten Lösung von kohlensaurem Ammoniak gefüllt, ver-

korkt und 24 Stunden lang in gelinder Wärme (z. B. bei 40°) gelassen. Das Zinkoxyd löst sich hierbei vollständig auf unter Zurücklassung des Kobalts, welches noch mehrmals mit kohlensaurem Ammoniak ausgewaschen, dann getrocknet und gewogen wird. — Die Quantität des Zinkoxyds erfährt man durch behutsames Abdampfen der ammoniakalischen Lösung und Glühen des Rückstandes.

8. Kobaltoxydul von Manganoxydul.

α. Man versetzt die saure Lösung beider mit Cyankalium. — Es entstehen Niederschläge von Mangancyanür und Kobaltcyanür. Man fügt jetzt Cyankalium im Ueberschuss zu, worin sich das Kobaltcyanür und ein Theil des Mangancyanürs löst, während (wenn man nicht eine überaus grofse Menge Cyankalium nimmt, was ganz unnöthig ist) ein anderer Theil des Mangancyanürs ungelöst bleibt. Man filtrirt und wäscht aus. Das Filtrat erhitzt man zum Kochen, indem man zuweilen einen Tropfen Salzsäure zusetzt (doch nicht soviel, dass die Flüssigkeit sauer wird) und verfährt alsdann zur Scheidung des darin gelösten Mangans und Kobalts genau wie bei der Trennung des Nickels vom Kobalt. Das zuerst abfiltrirte Mangancyanür löst man in Salzsäure, kocht, bis die Blausäure verjagt ist, fällt mit kohlensaurem Natron, vereinigt die beiden Manganniederschläge, glüht und wägt sie.

β. Man scheidet zuerst beide Oxyde in reiner Form ab. Dies geschieht bei einer von Ammoniaksalzen freien Lösung ganz einfach durch Fällung mit Kali. Bei Gegenwart von sehr viel Ammoniaksalzen fällt man am zweckmäfsigsten mit Schwefelammonium, löst die ausgewaschenen Schwefelmetalle in Königswasser und fällt alsdann diese Lösung mit Kali.

Die Oxyde oder einen gewogenen Theil derselben bringt man in eine Kugelröhre und erhitzt sie in einem Strome von trocknem Chlorwasserstoffgas, bis sie völlig in Chlormetalle verwandelt sind, bis demnach kein Wasser mehr gebildet wird, wozu eine lange Zeit erforderlich ist. — Man leitet alsdann, während man die Kugel stark erhitzt, trocknes Wasserstoffgas über die Chlormetalle und setzt dies so lange fort, bis nur noch schwache Nebel bemerklich sind, wenn man einen mit Ammoniak befeuchteten Glasstab dem Ausgange der Kugelröhre nähert. Das Kobaltchlorür wird hierdurch zu Metall reducirt, während das Manganchlorür unverändert bleibt. — Man lässt im Wasserstoffstrom erkalten und stellt sodann die Kugelröhre in einen Cylinder mit

Wasser. Das Chlormangan kommt zum grofsen Theil in Lösung, zum kleinern schwimmt es als braune Flocken in der Flüssigkeit umher, das Kobalt setzt sich rasch ab. Man gieſst die Lösung sammt den suspendirten leichten Flocken ab, wäscht das Kobalt auf einem gewogenen Filter zuerst mit ein wenig ganz verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser ab, trocknet und wägt es. Die abgegossene Flüssigkeit sammt den Waschwassern concentrirt man unter Zusatz von etwas Salzsäure und fällt das Mangan mit kohlensaurem Natron (§. 81.). — Resultate genau (H. Rose).

9. Nickeloxydul von Manganoxydul.

Wie Kobaltoxydul von Manganoxydul, Methode β.

10. Nickeloxydul von Zinkoxyd.

Wie Kobaltoxydul von Zinkoxyd, Methode β., γ. und δ.

11. Manganoxydul von Zinkoxyd.

Wie Kobaltoxydul von Zinkoxyd, Methode β.

12. Alle Oxyde der vierten Gruppe von einander.

Man trennt das Eisen von den übrigen nach No. 1. α. dieses §., fällt die Lösung mit Ammoniak und Schwefelammonium, löst die Schwefelmetalle des Kobalts, Nickels, Mangans und Zinks in Königswasser (unter Berücksichtigung des Punktes, dass das Filter mit dem ihm anhängenden Theil des Niederschlages eingeäschert werde, vergl. §. 82.) und scheidet sie mit Hülfe von Cyankalium in folgender Weise. Man verfährt zuerst genau wie bei der Trennung des Mangans von Kobalt. Man erhält hierdurch einen Theil Mangan als Mangancyanür ungelöst, in Lösung ist alles Kobalt, Nickel, Zink und ein Theil des Mangans. Man kocht sie erst so, dann mit überschüssiger Salzsäure, bis aller Geruch nach Blausäure verschwunden, setzt Kalilauge im Ueberschuss zu und kocht, bis alles (aus der Zersetzung des im Liebig'schen Cyankalium enthaltenen cyansauren Kali's hervorgegangene) Ammoniak ausgetrieben ist. Der erhaltene Niederschlag ist (etwas Zinkoxyd enthaltendes) Nickel- und Manganoxydul, in Lösung ist der gröfsere Theil des Zinks als Zinkoxydkali und alles Kobalt als Kobaltcyanidkalium. Man fällt daraus den Zinkgehalt mit Schwefelwasserstoff, im Filtrat bestimmt man das Kobalt nach §. 124. 6. α. dd. — Den durch Kali erhaltenen Niederschlag löst man in Essigsäure, fällt daraus das Zink durch Schwefelwasserstoff, filtrirt das Schwefelzink zu

dem ersterhaltenen und trennt im Filtrat Nickel und Mangan nach §. 124. 9. Die erhaltene Quantität Mangan wird zu der aus dem ungelöst gebliebenen Mangancyanür gewonnenen addirt. — Die Resultate dieses Trennungsverfahrens sind völlig befriedigend.

Anhang zur vierten Gruppe.

§. 125.

Prüfung des Braunsteins auf seinen Gehalt an Mangansuperoxyd.

Der in der Natur vorkommende Braunstein ist eine Verbindung oder ein Gemenge von Mangansuperoxyd mit niedereren Oxydationsstufen des Mangans, mit Eisenoxyd, Thon, Schwerspath etc. — Es ist für den Fabrikanten und Kaufmann von gröfstem Interesse, den Gehalt desselben an reinem Superoxyd kennen zu lernen, indem von diesem allein sein Werth abhängt. — Von den vielen zur Prüfung des Braunsteins in Vorschlag gekommenen Methoden theile ich hier nur eine mit. Sie reicht in allen Fällen aus und verdient gewiss ihrer Einfachheit und Sicherheit wegen vor allen anderen den Vorzug.

Das Princip, auf welchem sie beruht, ergiebt sich aus Folgendem:

a. Wenn man Oxalsäure (oder ein oxalsaures Salz) bei Gegenwart von überschüssiger Schwefelsäure mit Mangansuperoxyd zusammenbringt, so bildet sich schwefelsaures Manganoxydul und es entwickelt sich Kohlensäure, indem der Sauerstoff, den man sich im Mangansuperoxyd als mit Manganoxydul verbunden denken kann, an die Oxalsäure tritt und sie in Kohlensäure verwandelt:

$$MnO_2 + SO_3 + C_2O_3 = MnO, SO_3 + 2\,(CO_2),$$

für je 1 Aeq. des verwendbaren Sauerstoffs (wie man diesen Sauerstoffüberschuss nennen kann), oder, was dasselbe ist, für je 1 Aeq. Mangansuperoxyd erhält man demnach 2 Aeq. Kohlensäure.

b. Wenn man die Operation in einem gewogenen Apparate vornimmt, aus dem Nichts als die Kohlensäure entweichen kann, und welcher gleichzeitig ein ganz vollständiges Austreiben derselben gestattet, so ergiebt sich aus der Gewichtsabnahme des Apparates die Quantität der entwichenen Kohlensäure und somit durch eine einfache Rechnung die Menge des vorhandenen Mangansuperoxyds.

c. Wenn man diese Rechnung vermeiden will, so hat man nur nöthig, ein solches Gewicht Braunstein anzuwenden, welches, wenn es reines Mangansuperoxyd wäre, 100 Theile Kohlensäure liefern würde. Alsdann geben die gefundenen Theile Kohlensäure ohne Weiteres die Theile Superoxyd an, welche in 100 Theilen des angewendeten Braunsteins enthalten sind. Diese Zahl findet man durch folgende Gleichung:

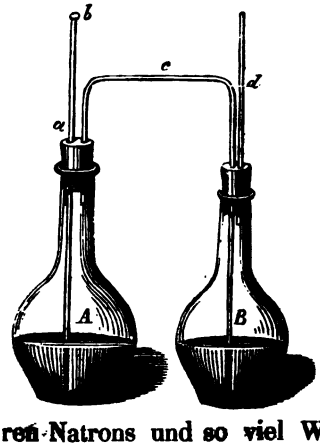
$$\begin{array}{rcrcl} 2\ \text{Aeq. } CO_2 & & 1\ \text{Aeq. } MnO_2 & & \\ 550{,}00 & : & 544{,}44 & = & 100 : x \\ & & x & = & 98{,}989 \end{array}$$

Nähme man demnach 0,98989 Grm. Braunstein zu einem Versuche, so würden die Centigramme der entwichenen Kohlensäure der unmittelbare Ausdruck für den Procentgehalt des Braunsteins an Superoxyd sein. Man würde aber alsdann eine zum genauen Wägen etwas kleine Menge Kohlensäure erhalten. Es ist daher zweckmäfsiger, ein Multiplum dieser Einheitszahl zu nehmen und die Quantität der erhaltenen Centigramme Kohlensäure alsdann durch die nämliche Zahl zu dividiren, mit welcher man die Einheit multiplicirt hat. Als das geeignetste Multiplum ist das Dreifache oder 2,96967 zu betrachten, statt welcher Zahl man ohne Nachtheil die kürzere 2,97 setzen kann.

Nach dem Vorausgeschickten ist nun die Ausführung ohne Weiteres verständlich.

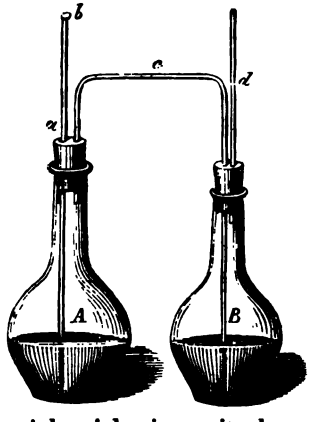
Man bedient sich dazu des in Fig. 41. abgebildeten Apparates, den wir §. 105. bereits kennen gelernt haben. Das Kölbchen *A* fasse etwa $2\frac{1}{2}$, *B* 2 Unzen. Letzteres wird mit englischer Schwefelsäure zur Hälfte angefüllt, die Röhre *a* ist bei *b* durch ein Wachsstöpfchen verschlossen.

Fig. 14.



Man bringt 2,97 Theile des (am besten in einem Achatmörser) höchst fein geriebenen Braunsteins in *A*, fügt $2\frac{1}{2}$ Thle. oder etwas mehr zerriebenen neutralen oxalsauren Kali's (durch Sättigen von gewöhnlichem Kleesalz mit kohlensaurem Kali und Abdampfen zur Krystallisation leicht zu erhalten) oder etwa 2 Thle. neutralen oxalsauren Natrons und so viel Wasser hinzu, dass das Kölbchen ungefähr zu einem Drittheil voll wird. Man dreht nunmehr den Stopfen

Fig. 42.



auf *A* ein, tarirt den Apparat und veranlasst alsdann, indem man aus *d* mittelst eines durchbohrten Korkes etwas Luft aussaugt, dass ein wenig Schwefelsäure nach *A* herüberfliefst. Die Entwicklung der Kohlensäure beginnt sogleich und zwar äufserst gleichmäfsig*). Wird sie schwächer, so lässt man wiederum etwas Schwefelsäure herüberfliefsen und fährt auf gleiche Weise fort, bis aller Braunstein zersetzt ist, was, wenn derselbe recht fein gepulvert war, höchstens einen Zeitaufwand von 10 Minuten erfordert. Die vollständige Zersetzung ergiebt sich einerseits daraus, dass sich auch bei Ueberschuss von Schwefelsäure keine Kohlensäure mehr entwickelt, andererseits darf sich auf dem Boden von *A* kein schwarzes Pulver mehr zeigen**). Zuletzt lässt man etwas mehr Schwefelsäure nach *A* herüberfliefsen, damit sich die darin befindliche Flüssigkeit stark erhitze und die noch darin aufgelöste Kohlensäure vollständig ausgetrieben werde, lüftet dann das Wachsstöpfchen auf *b* und saugt langsam Luft aus *d*, bis die letzte nicht mehr nach Kohlensäure schmeckt, lässt den Apparat erkalten, stellt ihn auf die Wage und legt Gewichte hinzu bis zum Gleichgewicht. Die Anzahl der aufgelegten Centigramme, dividirt durch 3, ist gleich dem Procentgehalt des Braunsteins an Superoxyd.

Im Falle Braunsteinsorten kohlensaure alkalische Erden enthalten, wie dies bei denen gewisser Fundorte zuweilen der Fall ist, ändert man das Verfahren am zweckmäfsigsten auf folgende Art ab. Man bringt wie gewöhnlich 2,97 Grm. Braunstein in *A*, übergiefst sie darin mit sehr verdünnter Schwefelsäure, so dass

---

*) Lässt man die Entwicklung langsam vor sich gehen, so nimmt der Inhalt von *A* eine intensiv rothe Farbe an. Dieselbe rührt nicht, wie man wohl der Farbe nach glauben könnte, von Uebermangansäure, sondern von gebildetem Manganoxydsalz her, indem beim ersten Angriff der Oxalsäure auf das Superoxyd diesem nur $\frac{1}{4}$ seines Sauerstoffs entzogen wird. $2\,Mn\,O_2 + 3\,SO_3 + C_2\,O_3 = Mn_2\,O_3 + 3\,SO_3 + 2\,CO_2$. —

**) Wurde der Braunstein in einem eisernen Mörser zerstofsen oder gerieben, so bleiben stets einzelne schwarze Punkte (Eisentheilchen) sichtbar.

etwa ⅓ des Kölbchens angefüllt wird und lässt, indem man zuweilen umschüttelt, stehen, bis das Aufbrausen völlig nachgelassen hat, man erwärmt alsdann gelinde, um die noch aufgelöste Kohlensäure auszutreiben. Man füllt jetzt etwa 3 Gramm gepulverte käufliche Oxalsäure in ein kleines Röhrchen (vergleiche §. 112. I. b.), hängt dieses an einem Faden schwebend in *A*, tarirt den Apparat, lässt dann das Röhrchen in die Flüssigkeit fallen, wodurch die Zerlegung des Braunsteins und somit die Kohlensäureentwicklung alsobald herbeigeführt wird. Zuletzt saugt man Schwefelsäure von *B* nach *A* hinüber und beendigt überhaupt den Versuch, wie oben angegeben. —

Die Genauigkeit der Resultate ist überraschend. —

Sollte Jemand wünschen, den Braunstein auch in Hinsicht auf die Quantität Salzsäure kennen zu lernen, deren dieser bedarf, um seinen verwendbaren Sauerstoff als Chlor abzugeben (eine Sache, die nur in seltenen Fällen von Interesse ist), so findet er darüber ausführliche Belehrung in dem bereits S. 225. angeführten Schriftchen.

Fünfte Gruppe.

Silberoxyd, Quecksilberoxydul, Quecksilberoxyd, Bleioxyd, Wismuthoxyd, Kupferoxyd, Cadmiumoxyd.

I. Trennung der Oxyde der fünften Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.

§. 126.

a. *Man hat alle Oxyde der fünften Gruppe von denen der vier ersten zu trennen.*

Die Scheidung der Oxyde der fünften Gruppe von den Alkalien und alkalischen Erden, vom Chromoxyd und der Thonerde, sowie von den Oxyden der Eisengruppe gelingt leicht; die Fällbarkeit jener aus saurer Lösung durch Schwefelwasserstoff gegenüber der Unfällbarkeit dieser giebt die Grundlage der Trennung ab.

Die Punkte, auf die man bei der Ausführung besondere Rücksicht zu nehmen hat, sind folgende:

α. Bei der Scheidung der Oxyde der fünften Gruppe von den Oxyden der Gruppe 1., 2. und 3. genügt es, wenn die Lösung,

aus der man durch Schwefelwasserstoff das fällbare Oxyd ausscheiden will, überhaupt saure Reaction zeigt, gleichgültig von welcher Ursache dieselbe abhängt. Sollen aber Oxyde der Eisengruppe von denen der fünften Gruppe getrennt werden, so muss die Flüssigkeit nothwendiger Weise eine freie Mineralsäure enthalten, andernfalls kann Zink, unter Umständen auch Kobalt und Nickel, mit niedergeschlagen werden.

β. Wenn durch Salzsäure in der Lösung kein Niederschlag entsteht, zieht man dieselbe der Salpetersäure zum Ansäuern vor; würde hingegen durch Salzsäure eine Fällung bewirkt werden, so wendet man zum genannten Zweck Salpetersäure an und verdünnt die Lösung ziemlich stark.

γ. Die Ausfällung der den Oxyden der fünften Gruppe entsprechenden Schwefelverbindungen geschieht, auch wenn keine andere Säure als Salzsäure zugegen ist, nur dann vollständig, wenn die Flüssigkeit einen gewissen Grad der Verdünnung hat.

b. *Man hat einzelne Oxyde der fünften Gruppe von denen der vier ersten zu trennen.*

1. Silber wird von den Oxyden der vier ersten Gruppen am einfachsten und auf eine sehr genaue Weise durch Chlorwasserstoffsäure getrennt. Man merke darauf, dass kein zu grofser Ueberschuss von Salzsäure zugesetzt wird und dass die Lösung hinlänglich verdünnt sei. Im anderen Falle bleibt Silber in Lösung. Man vergesse ferner nicht, Salpetersäure zuzusetzen, sonst scheidet sich das Chlorsilber nicht gut ab. Das gefällte Chlorsilber wird unter diesen Umständen am besten auf einem Filter gesammelt (§. 86. 1. a. β.), weil man eine zu grofse Menge Flüssigkeit bekommt, wenn man es durch Decantation auswäscht.

2. Das Quecksilber kann von den früher besprochenen Metallen auch dadurch getrennt werden, dass man die Verbindung glüht, wodurch das Quecksilber oder die Quecksilberverbindung verflüchtigt wird, während der nicht flüchtige Körper zurückbleibt. Dieses Verfahren ist ebensowohl anwendbar, wenn eine Legirung vorliegt, als wenn man mit Oxyden, Chloriden oder Schwefelverbindungen zu thun hat. — Je nach der Natur der vom Quecksilber zu trennenden Metalle ist bald die eine, bald die andere dieser Formen geeigneter, wie sich dies aus dem Verhalten der betreffenden Verbindungen leicht ergiebt. Man bestimmt bei diesem Ver-

fahren das Quecksilber entweder aus dem Verlust und nimmt alsdann die Operation in einem Tiegel vor, oder man fängt das sich verflüchtigende Quecksilber nach der im §. 89. beschriebenen Weise auf. — Wenn es angeht, verfährt man am besten nach der bei der Trennung des Quecksilbers vom Silber zu beschreibenden Methode, siehe §. 127. 1.

3. Von denjenigen Oxyden, deren entsprechende Chlorverbindungen in Alkohol löslich sind, kann das Blei auch auf die Weise getrennt werden, dass man dieselben in Chlormetalle verwandelt und diese durch Behandeln mit starkem Alkohol von dem darin unlöslichen Chlorblei trennt. Diese Methode liefert keine absolut genauen Resultate; sie ist, abgesehen davon, nur dann anwendbar, wenn die vorliegenden Verbindungen auf eine leichte Art in Chlormetalle übergeführt werden können. — Von denjenigen Oxyden, deren schwefelsaure Salze löslich sind, lässt sich das Blei auch recht zweckmäfsig durch Schwefelsäure trennen. Die Resultate sind ganz befriedigend, wenn man die §. 87. 2. a. angeführten Regeln beobachtet.

II. Trennung der Oxyde der fünften Gruppe von einander.

§. 127.

1. Silber von Quecksilber.

Die Trennung kann entweder auf die Unlöslichkeit des Chlorsilbers, gegenüber der Löslichkeit des Quecksilberchlorids, oder auf die Unlöslichkeit des Cyansilbers, gegenüber der Löslichkeit des Quecksilbercyanids, oder endlich auf die Grundlage basirt werden, dass Silber oder Chlorsilber nicht flüchtig, Quecksilber oder Chlorquecksilber hingegen flüchtig ist. — Als Bedingung wird bei den zwei ersten Methoden vorausgesetzt, dass das Quecksilber als Oxydverbindung vorhanden sei. Ist es als Oxydul in Lösung, so muss dasselbe demnach durch Erwärmen mit Salpetersäure in Oxyd übergeführt werden. — Die erste Methode verdient in der Regel den Vorzug, die beiden anderen werden nur unter besonderen Umständen mit Vortheil angewendet.

α. Trennung durch Salzsäure.

Man fügt zu der verdünnten Lösung etwas Salpetersäure, dann Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht, und ver-

meidet einen grofsen Ueberschuss derselben. Alles Silber wird gefällt, alles Quecksilber bleibt in Lösung. Man trennt durch Filtration und verfährt im Uebrigen nach §. 86. und §. 89.

β. Trennung mittelst Cyankaliums.

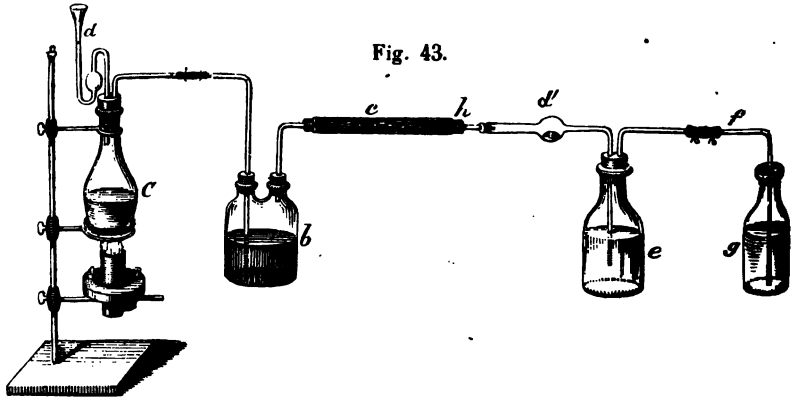
Man setzt zur Lösung, welche, im Falle sie viel freie Säure enthält, zuvor wie Kali beinahe zu neutralisiren ist, Cyankalium bis zur Wiederauflösung des entstandenen Niederschlages. In der Lösung hat man Cyansilber-Cyankalium und Cyanquecksilber-Cyankalium. Man fügt jetzt Salpetersäure zu bis zum Vorwalten. Hierdurch werden beide Doppelverbindungen zerlegt, indem alles Cyankalium in salpetersaures Kali übergeht. Das unlösliche Cyansilber scheidet sich ab und wird nach §. 86. weiter behandelt, das lösliche Quecksilbercyanid bleibt in dem Filtrat. Man schlägt daraus das Quecksilber durch Schwefelwasserstoff nieder (§. 89.).

γ. Trennung durch Hitze.

Sollen Silber und Quecksilber durch Hitze getrennt und beide direct bestimmt werden, so verfährt man am besten in folgender Weise:

Man fällt durch Schwefelwasserstoff die Schwefelmetalle, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter, trocknet ihn bei 100° und wägt. Man bringt alsdann einen aliquoten Theil in die Kugel *d'* (Fig. 43.), leitet einen langsamen Strom Chlorgas

Fig. 43.



hindurch und erwärmt dieselbe anfangs gelinde, allmälig bis zum schwachen Glühen. Zuerst destillirt Chlorschwefel ab, welcher sich mit dem in der Flasche *e* befindlichen Wasser umsetzt (§. 111.

), alsdann verflüchtigt sich das gebildete Quecksilberchlorid. ält es theils in der Flasche *e*, theils in dem hinteren Theile e *d'*. Man schneidet denselben ab und spült den darin enen Sublimat mit Wasser in die Flasche *e*, mit deren Inman auch das in *g* befindliche Wasser vereinigt. Die Lösung wärmt man, bis der Chlorgeruch verschwunden und bestimmt alsdann in der von etwa noch ungelöstem Schwefel abfiltrirten Flüssigkeit das Quecksilber nach §. 89. Das Gewicht des Chlorsilbers findet man, indem man die Kugelröhre, in der es befindlich ist, wägt, alsdann das darin festgeschmolzene Chlorsilber mit Zink reducirt (§. 86.) und endlich das Gewicht der auf diese Art rein erhaltenen Röhre wiederum bestimmt.

2. Silberoxyd von Bleioxyd.

α. Trennung durch Salzsäure.

Man verdünnt Salzsäure so lange mit Wasser, bis sie in Bleilösung keinen Niederschlag mehr hervorbringt. Von dieser verdünnten Säure setzt man der Silber und Blei enthaltenden, mit Salpetersäure versetzten Lösung so lange zu, als noch ein Niederschlag entsteht, trennt nach dem Absitzen durch Filtration (§. 86.) und fällt aus dem Filtrat das Blei durch Schwefelwasserstoff §. 87. — Resultate genau, Ausführung, des Filtrirens der grofsen Flüssigkeitsmengen halber, etwas unangenehm.

β. Trennung durch Cyankalium.

Man versetzt die ziemlich verdünnte Lösung mit kohlensaurem Natron im geringen Ueberschuss, fügt Cyankalium zu und erwärmt. Das kohlensaure Bleioxyd bleibt ungelöst, das Silber kommt als Cyansilber-Cyankalium in Lösung. Man filtrirt, fällt das Filtrat durch Zusatz von Salpetersäure und verfährt mit dem erhaltenen Cyansilber nach §. 86. Das kohlensaure Bleioxyd löst man, weil es alkalihaltig ist, in verdünnter Salpetersäure und bestimmt seine Quantität nach einer der §. 87. angegebenen Methoden. — Resultate genau. Man erhält in der Regel eine Spur Blei zu wenig, weil das kohlensaure Bleioxyd nicht absolut unlöslich ist (§. 57.). — Man achte darauf, die Bleilösung gehörig zu verdünnen und keinen zu grofsen Ueberschuss von kohlensaurem Natron zuzufügen, sonst könnte eine merkliche Menge Blei in Lösung übergehen. — Enthält das Cyankalium Schwefelkalium, so ist es zu diesem Versuche ganz unbrauchbar.

3. Silberoxyd von Wismuthoxyd.

α. Trennung durch Salzsäure.

Man verfährt genau wie §. 127. 1. α bei der Trennung des Quecksilbers von Silber angegeben ist.

β. Trennung durch Cyankalium.

Sie geschieht wie die Trennung des Bleies von Silber (§. 127. 2. β.).

4. Silberoxyd von Kupferoxyd.

α. Trennung durch Salzsäure.

Sie wird wie die des Silbers von Quecksilber ausgeführt (§. 127. 1. α.).

β. Trennung durch Cyankalium.

Man versetzt die Lösung, welche nöthigenfalls erst mit Kali zu neutralisiren ist, mit Cyankalium bis zur Wiederlösung des entstandenen Niederschlages und fällt aus dieser Lösung das Silber entweder: aa) mit Schwefelwasserstoff, wobei das Kupfer (wenn nach dem Einleiten des Schwefelwasserstoffs, und nachdem der Ueberschuss desselben durch Erwärmen verjagt worden ist, wieder etwas Cyankalium hinzugefügt wird) vollständig gelöst bleibt, — oder man versetzt bb) die Lösung der beiden Cyanmetalle in Cyankalium mit Salpetersäure im Ueberschuss, wodurch das Cyansilber vollständig abgeschieden wird (§. 86.), während das Cyankupfer sich im Ueberschuss der Salpetersäure wieder löst. Man dampft die Lösung im einen wie im andern Falle mit Schwefelsäure (im Fall aa. unter Zusatz von Salpetersäure) ein, bis kein Geruch nach Blausäure mehr wahrzunehmen ist, und fällt die entstandene Lösung von schwefelsaurem Kupferoxyd mit Kali (§. 90.). — Resultate genau.

5. Silberoxyd von Cadmiumoxyd.

Wie Silber von Kupfer, Methode α. und Methode β. bb.

6. Quecksilber von allen Metallen, deren Chlorverbindungen nicht flüchtig sind.

Wie Quecksilber von Silber, §. 127. 1. γ. — Man achte darauf, α) dass bei Gegenwart von Blei nur gelinde Hitze angewendet werde, im andern Falle erleidet man, indem sich ein Theil des Chlorbleies verflüchtigt, Verlust, — β) dass Chlorkupfer nicht geradezu gewogen werden kann, indem es theils als Chlorür,

theils als Chlorid zurückbleibt.— Sehr häufig kann man auch das Quecksilber als Glühverlust bestimmen, vergl. §. 126. b. 2.

7. Quecksilberoxyd von Bleioxyd.

α. Trennung durch Cyankalium.

Man verfährt wie bei Silber von Blei, §. 127. 2. *β.* Im Rückstande bleibt alkalihaltiges kohlensaures Bleioxyd, in Lösung ist Cyanquecksilber-Cyankalium, aus welchem das Quecksilber nach §. 89. als Schwefelquecksilber zu fällen ist. — Resultate genau.

β. Trennung der Chlorverbindungen durch Alkohol.

Man verwandelt beide Oxyde auf passende Art in trockne Chlorverbindungen, digerirt diese mit ätherhaltigem starkem Alkohol und filtrirt die Lösung, in welcher alles Quecksilberchlorid enthalten ist, von dem ungelösten, nach §. 87. zu bestimmenden Chlorblei ab. — Die Lösung vermischt man mit Wasser, lässt bei gelindester Wärme Alkohol und Aether verdunsten und bestimmt das Quecksilber nach §. 89. —

γ. Trennung durch Schwefelsäure.

Man versetzt die etwas concentrirte Lösung mit verdünnter Schwefelsäure in nicht zu geringem Ueberschuss, lässt 12 Stunden stehen, filtrirt, wäscht den Niederschlag anfangs mit schwefelsäurehaltigem Wasser vollständig aus, verdrängt dieses zuletzt mit Weingeist, trocknet und wägt (§. 87.). — Im Filtrat bestimmt man das Quecksilber nach §. 89. — In Betreff der Genauigkeit vergleiche §. 87. 2 a.

8. Quecksilberoxyd von Wismuthoxyd.

Man trennt durch Cyankalium, wie Quecksilber von Blei §. 127. 7. *α.* — Resultate genau.

9. Quecksilberoxyd von Kupferoxyd.

α. Trennung durch Cyankalium.

Man verfährt, wie bei der Scheidung des Silbers von Kupfer, §. 127. 4. *β.*, Methode aa.

β. Trennung durch ameisensaures Natron.

Man versetzt die Auflösung mit Salzsäure (sofern sie solche noch nicht enthält), sättigt beinahe mit Kali und fällt das Quecksilber nach §. 89. 2. mit ameisensaurem Natron. In der von dem Quecksilberchlorür abfiltrirten Flüssigkeit bestimmt man das Kupfer nach §. 90. —

10. Quecksilberoxyd von Cadmiumoxyd.

Wie Quecksilberoxyd von Kupferoxyd, Verfahren *β*.

11. Quecksilberoxydul von Blei-, Kupfer-, Wismuth- und Cadmiumoxyd.

a. Man führt das Oxydul in Oxyd über (§. 88.) und verfährt wie bei diesem.

b. Man versetzt die verdünnte Lösung mit Salzsäure, so lange noch ein Niederschlag entsteht und bestimmt denselben nach §. 89. 2. — Im Filtrat hat man die übrigen Metalle. — Sofern Blei vorhanden ist, muss man so wie bei der Trennung des Silbers von Blei (§. 128. 2. *α*.) verfahren. — Wenn die Verbindungen in Wasser unlöslich sind, löst man sie in der Kälte in sehr verdünnter Salpetersäure.

12. Quecksilberoxydul von Quecksilberoxyd.

α. Man hat beide in Lösung.

Man verdünnt dieselbe stark und setzt Salzsäure zu, so lange noch ein Niederschlag (Quecksilberchlorür) entsteht. Man lässt denselben sich absetzen, filtrirt durch ein gewogenes Filter ab, trocknet bei 100° und wägt. — Im Filtrat bestimmt man das Quecksilberoxyd nach §. 89. —

β. Man hat beide in einer unlöslichen Verbindung.

Man behandelt dieselbe mit höchst verdünnter Salpetersäure in der Kälte bis zur Lösung und verfährt alsdann wie in *α*.

Die Resultate sind in beiden Fällen bei gehöriger Vorsicht befriedigend. Immer aber bekommt man eher etwas zu viel Oxyd und zu wenig Oxydul, als umgekehrt.

13. Bleioxyd von Wismuthoxyd.

α. Trennung durch Schwefelsäure.

Man versetzt die Lösung mit reiner Schwefelsäure im Ueberschuss, verdampft, bis die Schwefelsäure anfängt, sich zu verflüchtigen, lässt erkalten, fügt Wasser zu und filtrirt ohne Säumen das ungelöst bleibende schwefelsaure Bleioxyd (welches nach §. 87. 2. a. zu bestimmen ist) von der Lösung des schwefelsauren Wismuthoxyds (in der das Wismuth nach §. 91. 1. c. gefällt wird) ab. — In Betreff der Genauigkeit vergleiche §. 87. 2. a.

β. Trennung durch Hitze.

Verfahren wie bei der Trennung des Silbers vom Quecksilber

(§. 127. 1. γ.). Diese Methode ist namentlich dann bequem, wenn man beide Metalle in einer Legirung hat. Man achte darauf, das Erhitzen nicht zu weit zu treiben (weil sich sonst Blei verflüchtigt), aber es hinlänglich lange fortzusetzen (weil sonst Wismuth im Rückstande bleibt). — Letzteres bestimmt man entweder aus dem Verlust, oder man leitet das verflüchtigte Chlorwismuth in salzsäurehaltiges Wasser und bestimmt es nach §. 91. —

γ. Trennung durch metallisches Blei.

Man fällt die Lösung mit kohlensaurem Ammoniak, löst die ausgewaschenen kohlensauren Salze in Essigsäure, stellt in die in einer verschliefsbaren Flasche befindliche Lösung einen gewogenen reinen Bleistab, füllt die Flasche mit Wasser fast voll, so dass das Blei nicht aus der Lösung herausragt, verschliefst die Flasche und lässt sie unter jeweiligem Umschütteln 12 Stunden stehen. Man sammelt das gefällte, vom Blei abgespülte Wismuth auf einem Filter, löst es nach dem Auswaschen in Salpetersäure, verdampft die Lösung und bestimmt das Wismuth nach §. 91. Im Filtrat bestimmt man das Blei nach §. 87. Durch Zurückwägen des getrockneten Bleistabes findet man, welcher Theil davon diesem zugehört (Ullgren).

14. Bleioxyd von Kupferoxyd und Cadmiumoxyd.

α. Trennung durch Cyankalium.

Wie Bleioxyd von Silberoxyd (§. 127. 2. β.).

β. Trennung durch Schwefelsäure.

Verfahren wie bei der Scheidung des Bleioxyds vom Quecksilberoxyd. Dieser §. 7. γ.

15. Wismuthoxyd von Kupferoxyd.

α. Trennung durch Cyankalium.

Wie Bleioxyd von Kupferoxyd. Dieser §. 14.

β. Trennung durch Hitze.

Wie Quecksilber von Kupfer. Dieser §. 6. Die Methode ist namentlich bei Legirungen anwendbar. Vergleiche auch diesen §. 13. β.

γ. Trennung durch Ammoniak.

Man versetzt die Lösung mit etwas Salmiak und tropft sie allmälig in verdünntes Ammoniak. Das Wismuth wird hierdurch als basisches Salz gefällt, während das Kupferoxyd als ammoniakalisches Doppelsalz aufgelöst bleibt (Berzelius). Der Wis-

muthniederschlag wird mit verdünntem Ammoniak gewaschen, in verdünnter Salpetersäure gelöst und nach §. 91. bestimmt. — In der ammoniakalischen Lösung bestimmt man das Kupfer nach §. 90. 1. a. β.

16. Wismuthoxyd von Cadmiumoxyd.

Man trennt durch Cyankalium wie Bleioxyd von Cadmiumoxyd. Dieser §. 14. α.

17. Kupferoxyd von Cadmiumoxyd.

Man trennt mit Cyankalium, wie Silberoxyd von Kupferoxyd. Dieser §. 4 β aa.

18. Alle Metalle der fünften Gruppe von einander.

Man versetzt die verdünnte Lösung mit kohlensaurem Kali, dann mit Cyankalium im Ueberschuss, digerirt eine Zeit lang in gelinder Wärme und filtrirt. Auf dem Filter bleibt (alkalihaltiges) kohlensaures Blei- und Wismuthoxyd, welche nach Nr. 13. dieses §. weiter zu trennen sind. — Die Lösung versetzt man mit verdünnter Salpetersäure im Ueberschuss und filtrirt das gefällte, nach §. 86. 3. zu bestimmende Cyansilber ab — Zu dem Filtrat setzt man wiederum kohlensaures Kali bis zur Neutralität, dann Cyankalium und leitet Schwefelwasserstoff im Ueberschuss ein. Man fügt nunmehr noch etwas Cyankalium zu (um etwa gefälltes Schwefelkupfer wieder zu lösen) und filtrirt den aus Quecksilbersulfid und Schwefelcadmium bestehenden Niederschlag von der alles Kupfer enthaltenden Lösung ab. Dieses bestimmt man, wie in Nr. 4. dieses §. angegeben, jene trennt man nach Nr. 10.

Sechste Gruppe.

Goldoxyd, Platinoxyd, Zinnoxydul, Zinnoxyd, Antimonoxyd, Arsenige Säure, Arseniksäure.

I. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von den Oxyden der vier ersten Gruppen.

§. 128.

a. *Alle Oxyde der sechsten Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.*

α. Man leitet in die saure Lösung Schwefelwasserstoff im

Ueberschuss und filtrirt die gefällten (den Oxyden der sechsten Gruppe entsprechenden) Schwefelmetalle ab.

Von den §. 126. a. erwähnten Punkten ist α. und γ. auch hier zu berücksichtigen. — Was die besonderen Bedingungen betrifft, unter denen einzelne Metalle der sechsten Gruppe allein vollständig ausgefällt werden, so verweise ich hinsichtlich derselben auf das im vierten Abschnitt darüber Gesagte. Hier mache ich nur noch darauf aufmerksam, dass Arsensäure und Zinkoxyd, wie Wöhler gefunden hat, durch Schwefelwasserstoff nicht getrennt werden können, indem auch bei grofsem Ueberschuss von Säure das Zink ganz oder theilweise mit dem Arsen als ZnS, AsS_5 gefällt wird. Hat man beide in Lösung, so muss daher die Arsensäure durch Erwärmen mit schwefliger Säure zuerst in arsenige Säure übergeführt werden, ehe man Schwefelwasserstoff einleitet.

β. Zuweilen ist es bequemer, die Trennung der Metalle der sechsten Gruppe von denen der dritten und vierten darauf zu gründen, dass die Schwefelmetalle der ersteren in alkalischen Schwefelmetallen löslich sind, während Thonerde- und Chromoxydhydrat, wie auch die Sulfurete der Metalle der vierten Gruppe davon nicht gelöst werden. Man verfährt alsdann, wie §. 129. a β. angegeben. — Bei Gegenwart von Nickel ist diese Methode nicht zu empfehlen.

b. *Einzelne Oxyde der sechsten Gruppe von denen der vier ersten Gruppen.*

1. Gold kann, wenn es α) im metallischen Zustande neben Metallen der vierten Gruppe vorhanden ist, durch Salpetersäure oder durch Salzsäure, welche das Gold ungelöst lassen, während sie die anderen Metalle lösen, leicht und sicher getrennt werden. Hat man β) Goldoxyd neben Oxyden der vier ersten Gruppen in Lösung, so lässt es sich nach §. 93. durch Oxalsäure aus saurer Lösung fällen und so von sämmtlichen anderen Oxyden trennen. — Man versäume nicht, eine hinreichende Menge Salzsäure zuzusetzen, damit sich nicht, aus Mangel an Lösungsmittel, in Wasser unlösliche oxalsaure Salze mit dem Golde niederschlagen.

2. Platin kann von allen Metallen der vier ersten Gruppen, deren Chlorverbindungen sich in Weingeist lösen, in der Weise geschieden werden, dass man es nach §. 94. mit Salmiak fällt. Vergl. auch Trennung des Platins von den Metallen der fünften Gruppe §. 129. 5.

3. Zinn und Antimon lassen sich

α. von sämmtlichen Metallen der vierten Gruppe, wenn man mit Legirungen zu thun hat, durch Salpetersäure trennen, welche die gebildeten Oxyde des Zinns und Antimons ungelöst lässt, während sie die übrigen löst. (Die Resultate sind, namentlich bei Antimon, von dem ein kleiner Theil gelöst wird, nicht völlig genau.)

β. Von den Metallen, deren Chlorverbindungen feuerbeständig sind, lassen sich beide sehr gut trennen, wenn man die Metalle in einem Strome von Chlorgas erhitzt; vergleiche §. 127. 1. γ., in welchem Falle sich Chlorantimon und Chlorzinn verflüchtigen, die in salzsäurehaltigem Wasser aufzufangen sind.

4. Arsen wird unter Umständen mit Vortheil von den Oxyden der vierten Gruppe etc. nach §. 129. 7. α. getrennt. Zur Scheidung der Thonerde von den Säuren des Arsens jedoch ist diese Methode nicht anwendbar. — Von Baryt, Strontian und Kalk trennt man die Arsensäure sehr leicht durch Schwefelsäure. Bei Strontian und Kalk setzt man Alkohol zu, um die gebildeten Niederschläge vollständiger abzuscheiden. Am besten löst man die Verbindung vor dem Zusatze der Schwefelsäure in Salzsäure auf. Löst sie sich darin nicht, so kocht man sie im höchst fein gepulverten Zustande mit concentrirter Schwefelsäure eine Zeit lang und verfährt dann, wie oben angegeben. — Die Arsensäure kann aus dem Verlust, oder auch im Filtrat mittelst Schwefelwasserstoffs bestimmt werden.

Arsenigsauren Baryt kann man unmittelbar durch Schwefelsäure zersetzen, das Strontian- oder Kalksalz aber verwandelt man erst durch wiederholtes Abdampfen mit Salpetersäure und vorsichtiges Glühen in arsensaures Salz.

II. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von denen der fünften.

§. 129.

a. *Alle Oxyde der sechsten Gruppe von denen der fünften.*

Man gründet die Trennung auf die Auflöslichkeit der Schwefelmetalle der sechsten Gruppe gegenüber der Unlöslichkeit von denen der fünften Gruppe in Schwefelalkalien. In der Regel nimmt man als Lösungsmittel Schwefelammonium; wenn Zinnsulfür zugegen ist, muss dasselbe überschüssigen Schwefel enthalten, oder

man muss eine kleine Menge Schwefelblumen zufügen. Bei Gegenwart von Kupfer, dessen Sulfid durch Schwefelammonium ein wenig gelöst wird, nimmt man statt dessen Schwefelkalium. Dieses kann jedoch nur dann geschehen, wenn kein Quecksilber zugegen ist, da sich dessen Schwefelverbindungen in Schwefelkalium lösen. — Die Trennung selbst kann nach zwei Weisen ausgeführt werden, von denen bald die eine, bald die andere bequemer ist. Entweder nämlich fällt man α) zuerst die Oxyde beider Gruppen mit Schwefelwasserstoff aus saurer Lösung und behandelt den Niederschlag mit Schwefelammonium (respective Schwefelkalium), oder man versetzt β) die Lösung von vorn herein mit Ammoniak (resp. Kali) bis zur Neutralität, dann mit Schwefelammonium (resp. Schwefelkalium) im Ueberschuss. In beiden Fällen filtrirt man erst nach längerer Digestion ab. Hat man mit trocknen Substanzen zu thun, so erreicht man oft den in Rede stehenden Zweck am leichtesten, wenn man dieselben mit überschüssiger Kalischwefelleber zusammenschmilzt. Beim Behandeln mit Wasser erhält man alsdann die Schwefelmetalle der sechsten Gruppe in Lösung, die der fünften im Rückstande.

Kupfer und Arsen können nach den angegebenen Methoden nicht ganz vollständig getrennt werden, wie Brunner nachgewiesen hat, daher zur Trennung der beiden Metalle die in diesem §. b. 7. α. angegebene Methode vorzuziehen ist. —

b. *Einzelne Oxyde der sechsten Gruppe von denen der fünften.*

1. Gold von Silber (in Legirungen).

Ehe wir die Trennung beider Metalle, die im Leben so vielfache Anwendung findet, besprechen, muss an folgendes Verhalten verschieden zusammengesetzter Goldsilberlegirungen erinnert werden.

aa. Behandelt man eine Legirung, die weniger als 15 Proc. Silber enthält, mit Königswasser, so löst sich alles Gold auf, alles Silber bleibt als Chlorsilber zurück.

bb. Enthält die Legirung mehr als 15 Proc. Silber, so schützt das entstehende Chlorsilber die noch nicht zersetzten Antheile der Legirung in der Art, dass keine vollständige Lösung des Goldes erfolgt. —

cc. Behandelt man eine Legirung, die 80 Proc. oder mehr Silber enthält, mit Salpetersäure, so bleibt das Gold ungelöst, während das Silber sich löst.

dd. Enthält die Legirung weniger als 80 Proc. Silber, so wird daraus durch Salpetersäure nicht alles Silber ausgezogen.

Wenn man diese Punkte berücksichtigt, so ergeben sich daraus folgende Trennungsmethoden.

α. Die Legirung enthält weniger als 15 *Procent Silber.* Man verfährt nach aa.

β. Die Legirung enthält mehr als 80 *Procent Silber.* Man verfährt nach cc.

γ. Die Legirung enthält zwischen 15 *und* 80 *Procent Silber.* Man schmilzt sie in einem Pozellantiegel mit 3 Theilen reinem Blei zusammen und behandelt mit Salpetersäure. Alles Gold bleibt ungelöst, alles Silber löst sich nebst dem Blei. In der Lösung trennt man beide nach §. 127.

In welcher Weise diese Principien benutzt worden sind, um ein für Münzwerkstätten möglichst bequemes Verfahren zu gründen, gehört nicht hierher.

2. Gold von Kupfer, Wismuth und Cadmium.

Man reducirt das Gold durch Oxalsäure, siehe §. 93. b. *γ.* und bestimmt die anderen Metalle im Filtrat.

3. Gold von Quecksilber.

Beide Metalle lassen sich sowohl in Legirungen als auch, wenn man sie in irgend welchen Verbindungen zusammen hat, durch Glühen leicht trennen, wobei das Quecksilber entweder aus dem Verlust oder dadurch zu bestimmen ist, dass man es auffängt, vergl. §. 89.

4. Gold von Blei und Wismuth.

Hätte man diese Metalle gemeinschaftlich in Lösung, so lassen sie sich durch Cyankalium ganz auf dieselbe Weise trennen, welche zur Trennung des Quecksilbers von Blei und Wismuth angegeben ist. §. 127. 7. *α.* Die Auflösung des Cyangold-Cyankaliums zersetzt man durch Einkochen mit Salzsäure und bestimmt nach Austreibung der Blausäure das Gold nach einer der in §. 93. angegebenen Methoden.

NB. zu 2—4. Von Kupfer, Wismuth, Cadmium, Quecksilber und Blei kann in Legirungen, die nicht zu reich an Gold sind, das Gold auch durch Behandeln derselben mit Salpetersäure auf eine sehr einfache Art geschieden werden.

5. Platin von den Metallen der fünften Gruppe.

α. In Legirungen lässt sich das Platin in der Regel durch Behandlung derselben mit Salpetersäure, welche das Platin ungelöst lässt, abscheiden. Manche Metalle jedoch, z. B. Silber, veranlassen, dass das Platin durch Salpetersäure mit in Lösung übergeht. Solche können alsdann, wenn sie in kochender concentrirter Schwefelsäure löslich sind, in der Regel durch diese vom Platin getrennt werden.

β. Von den Metallen, deren Chlorverbindungen in Weingeist löslich sind, lässt sich des Platin durch Salmiak scheiden, vergleiche §. 94.

6. Zinn und Antimon von den Metallen der fünften Gruppe. (In Legirungen.)

α. Von sämmtlichen durch Salpetersäure, vergl. §. 128. b. 3. *α.* Diese Methode ist bei Kupferzinnlegirungen nicht absolut genau, indem das Zinnoxyd stets ein wenig Kupferoxyd zurückhält. Bei Antimonlegirungen ist sie aus dem §. 128. b. 3. *α.* erwähnten Grunde ebenfalls immer nur annähernd. — Bei Legirungen, welche wenig Zinn oder Antimon enthalten, kann man demnach diese Methode, ohne einen erheblichen Fehler zu machen, anwenden, und sie wird auch alsdann ihrer Bequemlichkeit halber stets gebraucht; bei solchen aber, die viel Zinn oder Antimon enthalten, ist die in *β.* angegebene Methode vorzuziehen.

β. Von denen, deren Chlorverbindungen feuerbeständig sind, durch Chlor, vergl. §. 128. b. 3. *β.*

7. Arsenik von den Metallen der fünften Gruppe.

α. Man schmilzt die Verbindung mit 2 Th. kohlensaurem Natron und 2½ Th. Salpeter und behandelt den Rückstand mit Wasser. Arseniksaures Alkali kommt in Lösung. Die Metalloxyde bleiben ungelöst. Man achte darauf, dass dieselben meist alkalihaltig sind und daher nicht geradezu gewogen werden können.

β. Von denjenigen Metallen, deren Chlorverbindungen feuerbeständig sind, lässt sich das Arsen, ebenso wie das Zinn und Antimon (§. 128. b. 3. *β.*), trennen, indem man über die erhitzten Metalle oder Schwefelmetalle Chlorgas leitet (vergl. auch §. 127. 1. *γ.*). Es ist hierbei zu bemerken, dass die Arsen enthaltenden Legirungen auf diese Art nur höchst schwierig vollständige Zersetzung erleiden, so dass man bei ihnen die in Rede stehende Methode nur ungern anwendet.

γ. Von Blei lässt sich die Arsensäure durch Schwefelsäure auf eine einfache und genaue Art scheiden. Man löst die Verbindung entweder in Salpetersäure und fällt mit Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol (§. 87.), oder man kocht die ganz fein gepulverte geradezu längere Zeit mit Schwefelsäurehydrat. — Das Arsen bestimmt man entweder aus dem Verlust, oder im Filtrat mittelst Schwefelwasserstoff.

III. Trennung der Oxyde der sechsten Gruppe von einander.

§. 130.

1. Gold von Platin.

Man fällt aus der gemeinschaftlichen sauren salzsauren Lösung unter den §. 94. näher angegebenen Umständen das Platin durch Chlorkalium und im Filtrat das Gold durch Eisenvitriol §. 93.

2. Gold und Platin von Zinn, Antimon und Arsen.

Man erhitzt die Legirungen oder die Schwefelmetalle in einem Strome von Chlorgas, bei welcher Operation Gold und Platin zurückbleiben, während die Chloride der anderen Metalle abdestilliren und in dem vorgeschlagenen Wasser aufgefangen werden, vergl. §. 127. 1. γ.

3. Zinn von Antimon.

a. *Man hat beide in einer Legirung.*

α. Trennung durch Salzsäure.

Man erwärmt einen gewogenen Theil der möglichst fein zertheilten Legirung mit Salzsäure und fügt eine Auflösung von chlorsaurem Kali hinzu bis zu erfolgter Lösung. —

Man bringt die Lösung in einem Kolben mit einem blanken Zinkstreifen in Berührung. Das entweichende Wasserstoffgas leitet man erst durch eine kleine, mit Wasser halb gefüllte Waschflasche, dann durch einen Liebig'schen Kaliapparat (vergleiche §. 141.), welcher mit einer Lösung von neutralem salpetersaurem Silberoxyd gefüllt ist. — Wenn alle Gasentwicklung aufgehört hat, nimmt man den Apparat auseinander, zieht den Zinkstreifen aus dem Kolben, spült alles ihm anhängende Zinn und Antimon

möglichst vollständig in eine Porzellanschale ab, vereinigt das Abgespülte mit dem Inhalt des Kolbens, lässt absitzen und giefst die völlig klar gewordene Lösung möglichst vollständig von den gefällten Metallen ab.

Im Kolben befindet sich jetzt alles Zinn, fast alles Antimon und etwas Zinklösung, — im Kaliapparat findet man ein schwarzes Pulver, Antimonsilber.

Man giefst jetzt Salzsäure in den Kolben, verbindet denselben wieder mit Waschflasche und Kaliapparat (dessen Füllung unverändert geblieben), und erwärmt, bis alles Zinn gelöst ist. — Nach dem Erkalten filtrirt man das ungelöst gebliebene Antimonpulver von der Zinnchlorürlösung ab, wäscht es erst mit verdünnter Salzsäure, dann mit Wasser, trocknet und wägt es. Eigenschaften desselben §. 64. c. — Im Filtrat trennt und bestimmt man das Zinn durch Schwefelwasserstoff §. 128.

Den Inhalt des Kaliapparates filtrirt man, wäscht das erhaltene Antimonsilber aus, bestimmt darin das Antimon nach §. 129. und addirt die erhaltene Menge zu der erstgewonnenen.

β. Trennung durch metallisches Zinn.

Man vollführt die Auflösung wie in *α.* und erwärmt sie, nachdem man viel verdünnte Salzsäure zugesetzt hat, mit einem reinen Zinnstreifen längere Zeit. Durch diese Operation wird das Antimon vollständig als schwarzes Pulver abgeschieden und das Zinnchlorid zu Chlorür reducirt. Man spült das Antimon mit Salzsäure enthaltendem Wasser von dem Zinnstreifen ab, sammelt es auf einem gewogenen Filter, trocknet und wägt es. Die Quantität des Zinns ergiebt sich als Differenz.

b. *Man hat beide in Lösung.*

α. Man entfernt, wenn nöthig, aus der Lösung etwa anwesende Salpetersäure durch Abdampfen mit Salzsäure vollständig (das Abdampfen muss bei ganz gelinder Hitze geschehen, sonst verflüchtigt sich Antimon als Chlorür) und verfährt alsdann nach a. *α.*

β. Man fällt beide Metalle als Schwefelverbindungen, wägt sie zusammen, löst sie in Salzsäure unter Zusatz von chlorsaurem Kali (in gelinder Wärme) und verfährt nach a. *β.*

Letztere Methode ist nur dann anwendbar, wenn man die Schwefelungsstufen genau kennt, in denen beide Metalle niedergefallen sind, und wenn denselben kein freier Schwefel beigemischt ist.

4. Zinn von Arsen.

a. *Man hat beide in metallischem Zustande.*

Man verfährt genau wie bei der Trennung des Zinns vom Antimon (siese diesen §. 3. a. α.).

Es sind zuletzt, nachdem man die gefällten Metalle mit Salzsäure behandelt hat, zwei Fälle möglich.

α. Der Inhalt des Kolbens ist eine klare Flüssigkeit. In dem Falle ist alles Arsen als Arsenwasserstoff verflüchtigt worden. Man filtrirt den Inhalt des Kaliapparates, löst das gefällte Silber (welches nur eine Spur Arsen enthält, während der ganze Rest als arsenige Säure in Lösung ist) in Salpetersäure, vereinigt diese Lösung mit dem Filtrat und trennt das Arsen von dem Silber durch Salzsäure.

Die Quantität des Zinns bestimmt man entweder als Verlust oder wie in 3. a. α. dieses §.

β. Im Kolben bleibt ein schwarzes Pulver ungelöst. Alsdann hat sich ein Theil des Arsens metallisch ausgeschieden. Man filtrirt dasselbe ab, wäscht, trocknet, wägt und addirt das so erhaltene Arsen zu dem Gewicht dessen, welches sich im Kaliapparat findet, und das darin wie in α. bestimmt wird. — In Bezug auf Zinn gilt das in α. Gesagte. —

b. *Man hat beide in Lösung.*

Man befreit dieselbe, wenn nöthig, durch Abdampfen mit Salzsäure (in gelinder Wärme) von etwa anwesender Salpetersäure vollständig und verfährt alsdann wie in a.

5. Zinnoxydul von Zinnoxyd.

Es ist unmöglich, beide in der Weise zu scheiden, dass das eine gefallt würde, während man das andere in Auflösung erhielte; man muss daher zu indirecten Methoden seine Zuflucht nehmen.

Am besten verfährt man in folgender Weise. Man wägt von der Lösung, in der man die beiden Oxydationsstufen oder Chlorverbindungen hat, zwei Theile ab. Im einen bestimmt man das Zinn nach §. 96. im Ganzen; — den andern tröpfelt man in einen grofsen Ueberschuss von verdünnter, erwärmter Quecksilberchloridlösung, welche man mit Salzsäure sauer gemacht hat. Es scheidet sich hierdurch Quecksilberchlorür ab und zwar eine dem vorhandenen Zinnoxydul genau entsprechende Menge. Man sammelt den Niederschlag auf einem Filter und bestimmt sein Gewicht nach

§. 89. Aus den Resultaten der beiden Versuche lassen sich die Quantitäten des Zinnoyduls und Zinnoxyds mit Leichtigkeit berechnen (H. Rose).

6. Antimon von Arsenik.

Die Scheidung dieser beiden Metalle ist ein Problem, welches noch nicht mit ganz befriedigendem Resultate gelöst ist. Am besten trennt man sie folgendermafsen:

a. *Man hat beide in einer Legirung.*

Man bringt sie in die Kugel einer Kugelröhre, überdeckt sie mit einer Mischung von Kochsalz und kohlensaurem Natron, verbindet die Röhre mit einem Apparat, aus dem sich trockne Kohlensäure entwickelt, und erhitzt die Legirung anfangs gelinde, allmälig möglichst heftig, bis nicht der geringste Geruch nach Arsen mehr wahrnehmbar ist. (Man hüte sich, die entweichenden Dämpfe einzuathmen. Zweckmäfsig steckt man den hinteren Theil der Kugelröhre in einen Kolben, in welchem sich alsdann das Arsen sublimirt.) Nach dem Erkalten füllt man die Röhre mit Wasser, lässt die Salzmasse sich lösen und wägt nach vorhergegangenem Auswaschen und Trocknen das rückständige Antimon. Das Arsen ergiebt sich aus dem Verlust. — Man erhält stets etwas zu wenig.

Wollte man die Legirung geradezu, nicht unter einer Schlacke, in kohlensaurem oder Wasserstoffgas schmelzen, so würde man höchst unrichtige Resultate erhalten, indem sich in solchem Falle sehr viel Antimon verflüchtigte.

b. *Man hat beide in Lösung.*

In dem Falle dürfte von den vorgeschlagenen Methoden die von Behrens (Journ. de Pharm. 1843. Juillet p. 17.) angegebene die genauesten Resultate liefern. Man verwandelt beide Metalle in Sulfüre, wäscht dieselben aus und versetzt sie noch feucht (sammt dem Filter) mit demselben Volum gepulverten neutralen salpetersauren Bleioxyds und etwa eben so viel Wasser, kocht unter stetem Umrühren und Ersatz des verdampfenden Wassers in einer Porzellanschale, bis die Masse dunkelbraun geworden ist, und filtrirt. — Im Rückstande ist alles Antimon (theils als Oxyd, theils als Schwefelantimon-Schwefelblei) sammt einem Theile des Arsens, welches darin als Schwefelarsen-Schwefelblei zurückbleibt, — das Filtrat enthält das übrige Arsen sammt dem überschüssigen salpetersauren Bleioxyd. — Man bestimmt darin das Arsen nach §. 129. a. oder 129. b. 7. (Nach Behrens soll das Blei durch kohlen-

saures Ammoniak, und im Filtrat das Arsen durch Schwefelwasserstoff gefällt werden. Diese Methode kann unmöglich unter allen Umständen genaue Resultate liefern.) — Um nun den im Rückstande befindlichen Rest des Arsens zu erhalten, digerirt man den Rückstand mit Ammoniak (welches das Schwefelarsen-Schwefelblei zerlegt und das Schwefelarsen löst), fällt die Lösung mit Salzsäure und filtrirt das so erhaltene Arsensulfür zu dem ersterhaltenen. Im Rückstande trennt man Antimon und Blei nach §. 129. a.

7. Arsenige Säure von Arsensäure.

Hat man beide Säuren des Arsens neben einander in Lösung und will man die Menge jeder einzelnen kennen lernen, so dürfte folgendes Verfahren, welches nicht auf wirklicher Scheidung, sondern auf indirecter Bestimmung beruht, völlig befriedigende Resultate liefern.

a. Man bestimmt in einer Portion der Lösung, nachdem man die Arsensäure durch schweflige Säure in arsenige Säure verwandelt hat, das Gesammtquantum des Arsens als Schwefelarsen (vergl. §. 97.).

b. Man bestimmt die Quantität der arsenigen Säure in der Art, dass man zu einer gewogenen zweiten Portion der Lösung etwas Salzsäure, ferner ein wenig Indigolösung bis zur deutlichen Färbung und alsdann von einer gewogenen oder gemessenen Chlorkalklösung von bekanntem Chlorgehalte so lange hinzufügt, bis die blaue Farbe der Flüssigkeit verschwunden ist. — Alles Nähere siehe unten in dem Abschnitte über Chlorimetrie, §. 137. — B.

Man weifs nunmehr, wieviel Chlorkalklösung erforderlich war, um die arsenige Säure in Arsensäure zu verwandeln, also auch wieviel Chlor (denn man kennt ja den Gehalt der Chlorkalklösung), folglich kennt man auch die Menge der arsenigen Säure in der Lösung, denn je 2 Aeq. Chlor entsprechen 1 Aeq. arseniger Säure ($2Cl + 2HO + AsO_3 = AsO_5 + 2ClH$). Berechnet man nun die gefundene arsenige Säure auf Arsensulfür und zieht man dessen Gewicht von dem ersterhaltenen Gesammtgewichte des Schwefelarsens ab, so bleibt als Rest die Menge, welche der Arsensäure entspricht.

8. Antimon, Arsen und Zinn von einander.

Hätte man diese drei Metalle neben einander, so liefsen sie sich folgendermafsen am besten scheiden. —

Man verfährt genau wie bei der Scheidung des Antimons vom

Zinn (§. 130. 3. a. α.). Nachdem man die gefällten Metalle mit Salzsäure gekocht hat, findet sich im Rückstande alles Zinn und zwar in Lösung, ferner als Niederschlag ein Theil des Antimons und Arsens (wenigstens muss man dies annehmen). Man filtrirt ab, wäscht mit salzsäurehaltigem, dann reinem Wasser, trocknet, wägt und trennt Arsen und Antimon nach 6. a. dieses §. — Das Zinn bestimmt man im Filtrat, vergl. 3. a. α. —

Den Inhalt des Kaliapparates filtrirt man und bestimmt im ausgewaschenen unlöslichen Theil das Antimon, im löslichen Theil das Arsen. (Diese Scheidung ist zwar nicht absolut, indem sich Spuren von Arsen auch im Niederschlage finden, dieser Fehler kommt aber bei dem ohnehin schon complicirten Verfahren kaum in Betracht.)

Die Umsetzungen, welche Antimonwasserstoff und Arsenwasserstoff beim Zusammenkommen mit salpetersaurem Silberoxyd erleiden, mögen die folgenden Darstellungen erläutern:

$6\,(AgO,NO_5) + AsH_3 = 6\,Ag + AsO_3 + 3\,HO + 6\,NO_5$. —

$3\,(AgO,NO_5) + SbH_3 = Ag_3Sb + 3\,HO + 3\,NO_5$. —

II. Die Scheidung der Säuren von einander.

Es wird daran erinnert, dass wir bei den folgenden Scheidungsmethoden in der Regel von der Annahme ausgehen, die Säuren seien in freiem Zustande oder in Verbindung mit alkalischen Basen vorhanden, vergl. das oben S. 230. darüber Gesagte.

Erste Gruppe.

Arsenige Säure, Arsensäure, Chromsäure, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Borsäure, Oxalsäure, Fluorwasserstoffsäure, Kieselsäure, Kohlensäure.

§. 131.

1. Arsenige Säure und Arsensäure von allen übrigen Säuren.

Man fällt aus der Lösung mit Schwefelwasserstoff alles Arsen aus (§. 97.) und bestimmt im Filtrat die übrigen Säuren. Ist Chromsäure zugegen, so reducirt man dieselbe zuerst nach einer der §. 99.

angegebenen Methoden, damit mit dem Schwefelarsen kein Schwefel niederfalle.

2. Schwefelsäure von allen übrigen Säuren.

Man versetzt die mit Salzsäure stark sauer gemachte verdünnte Lösung mit Chlorbaryum und filtrirt den nach §. 100. zu bestimmenden schwefelsauren Baryt von der die sämmtlichen anderen Säuren enthaltenden Lösung ab.

3. Chromsäure von Phosphorsäure.

Man fällt aus der Lösung die Phosphorsäure nach §. 101. mit schwefelsaurer Magnesia und bestimmt im Filtrat die Chromsäure nach §. 99.

4. Chromsäure von Borsäure

Man reducirt erstere (§. 99.) und trennt Chromoxyd und Borsäure nach §. 102.

5. Phosphorsäure von Borsäure.

Man bestimmt in der gemeinschaftlichen Lösung die Phosphorsäure mittelst schwefelsaurer Magnesia (§. 101. I. b.), im Filtrat die Borsäure nach einer der §. 102. beschriebenen Methoden.

6. Phosphorsäure oder Borsäure von Oxalsäure.

Man glüht die alkalischen Salze und bestimmt die Phosphorsäure oder Borsäure im Rückstande; die Menge der Oxalsäure bestimmt man in einer zweiten Portion nach §. 103. I. b.

7. Fluor von Kieselsäure und von Silicaten.

α. Methode von Wöhler.

Man bringt die Verbindung im höchst fein gepulverten Zustande in einen kleinen Kolben, übergiefst sie mit reinem Schwefelsäurehydrat, verschliefst den Kolben rasch mit einem Kork, in den eine kleine Chlorcalciumröhre eingepasst ist, wägt den ganzen Apparat möglichst schnell, erwärmt ihn dann bis keine Dämpfe von Fluorkiesel mehr entweichen, entfernt die letzten Antheile des noch im Kölbchen befindlichen Gases mit Hülfe der Luftpumpe, lässt erkalten und wägt. Der Gewichtsverlust des Apparates giebt die Menge des entwichenen Kieselfluors genau an. Man berechnet daraus einmal die Menge des Fluors und dann die Menge

des entwichenen Siliciums, damit man dessen Menge, auf Kieselsäure berechnet, der im Rückstande gefundenen zuzählen kann. — Der Apparat lässt sich durch Einsenken einer zweiten Röhre, deren äufseres Ende mit Wachs verstopft ist und deren inneres bis fast auf den Boden des Kölbchens reicht, in der Art abändern, dass man bei dem Austreiben des zuletzt im Kölbchen bleibenden Gases keine Luftpumpe nöthig hat. Man kann es alsdann durch Aussaugen mit dem Munde bewerkstelligen, indem man ein unten mit trockner, in der Mitte mit befeuchteter Baumwolle gefülltes Saugrohr zu Hülfe nimmt. — Sollte die Quantität des Fluors sehr bedeutend, die der Kieselsäure hingegen im Verhältniss gering sein, so mengt man der Substanz eine gewogene Menge chemisch reiner Kieselsäure bei und bringt sie zuletzt wieder in Abzug.

β. Methode von Berzelius.

aa. Man schmilzt die höchst fein geschlämmte Substanz mit vier Theilen kohlensaurem Natron ziemlich lange bei starker Rothglühhitze, kocht die geschmolzene Masse mit Wasser aus, sättigt die Lösung mit Kohlensäure, filtrirt und wäscht den Rückstand, bis das ablaufende Wasser nicht mehr alkalisch reagirt. Man hat alsdann, wenn die Substanz nicht allzuviel Kieselsäure enthält (in welchem Falle das modificirte Verfahren bb. anzuwenden ist), alle Kieselsäure, Thonerde etc. im Niederschlage, während in der Lösung alles Fluor als Fluornatrium neben kohlensaurem Natron enthalten ist. Man neutralisirt dieselbe vorsichtig mit Salzsäure, stellt die Lösung zur Entfernung der Kohlensäure in einer offenen Schale 24 Stunden an die Luft (besser neben Kalilauge unter eine Glocke) und fällt die Flusssäure mit Chlorcalcium unter Zusatz von (kohlensäurefreiem) Ammoniak (§. 104.).

bb. War die Verbindung sehr reich an Kieselsäure, so wird nach dem in aa. beschriebenen Verfahren nicht alle Kieselsäure ausgeschieden. Man versetzt in solchen Fällen nach Regnault die filtrirte und mit den Waschwassern vereinigte Lösung mit einer Auflösung von kohlensaurem Zinkoxyd in Ammoniak und verdampft zur Trockne. Beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser bekommt man jetzt eine von Kieselsäure freie Lösung von Fluornatrium, mit der wie in aa. zu verfahren. Der mit dem kohlensauren Zinkoxyd zurückgebliebene Antheil Kieselerde wird am besten für sich bestimmt und der im Hauptrückstande gefundenen Menge zugezählt.

Enthält die Verbindung viel Kalk, so ist die durch kohlensaures Natron erfolgende Zerlegung sicher nicht vollständig, wenigstens ist es ein Factum, dass man nicht im Stande ist, Fluorcalcium durch Schmelzen mit Soda vollständig zu zerlegen.

8. Fluormetalle, Silicate und phosphorsaure Salze neben einander.

Derartige Verbindungen, welche in der Natur nicht selten vorkommen, können wie die in 7. betrachteten und zwar entweder nach der Methode α., oder nach β. aa. zerlegt werden. In Bezug auf letztere wird eine vollständige Zerlegung nicht immer zu hoffen sein, wenigstens gelingt es niemals, phosphorsauren Kalk mit schmelzender Soda total zu zerlegen. — Die Auflösung, welche man bei diesem Verfahren nach Abscheidung der Kieselerde etc. bekommt, enthält bei Gegenwart von Phosphaten neben Fluornatrium und kohlensaurem Natron, phosphorsaures Natron, — und der Kalkniederschlag, den man nach der oben besprochenen Weise erhält, ist demnach ein Gemenge von Fluorcalcium und phosphorsaurem Kalk. Man erwärmt denselben nach dem Glühen und Wägen mit einem mäfsigen Ueberschuss von reiner Schwefelsäure, bis alle Fluorwasserstoffsäure verjagt ist, mischt den Rückstand mit Alkohol und bestimmt den darin unlöslichen schwefelsauren Kalk nach §. 76., und im Filtrat die Phosphorsäure nach §. 101. I. b. Der Gehalt an Fluor ergiebt sich alsdann aus dem Verlust.

9. Kieselsäure von allen anderen Säuren (ausgenommen Flussäure).

α. In durch Salzsäure aufschliefsbaren Verbindungen.

Man versetzt die Substanz durch mehr oder weniger lang fortgesetzte Digestion mit Salzsäure, verdampft damit zur Trockne (§. 106. 2. b.), übergiefst den Rückstand je nach Umständen mit Wasser, Salzsäure oder Salpetersäure, filtrirt die ausgeschiedene Kieselsäure ab und bestimmt die übrigen Säuren im Filtrat. — Bei Gegenwart von Borsäure nimmt man das Abdampfen in einem Kolben vor und leitet die entweichenden Dämpfe in Wasser, damit man keinen Verlust erleide. Bei Gegenwart von kohlensauren Salzen bestimmt man die Kohlensäure in einer besonderen Portion.

β. In durch Salzsäure nicht aufschliefsbaren Verbindungen.

Man schliefst die Substanz durch Glühen mit Alkalien auf, vergl. §. 20., und behandelt den Rückstand entweder geradezu vorsichtig mit verdünnter Salzsäure oder Salpetersäure, um mit der Lösung nach α. zu verfahren, oder man fällt aus der beim Behandeln des Rückstandes mit Wasser erhaltenen Flüssigkeit, die in Lösung übergegangene Kieselsäure durch Erwärmen mit doppelt kohlensaurem Ammoniak, filtrirt, bestimmt die anderen Säuren im Filtrat, die Kieselsäure in dem mit dem Rückstande vereinigten Niederschlage, indem man ihn mit Salzsäure behandelt und nach §. 106. verfährt. — Welche von diesen Methoden die passendere ist, hängt von der Natur der Basen und dem Verhältniss, in dem die Kieselsäure zu denselben steht, ab.

10. Kohlensäure von allen anderen Säuren.

Da die Kohlensäure beim Erwärmen ihrer Salze mit stärkeren Säuren ausgetrieben und entfernt wird, so hat die Gegenwart von kohlensauren Salzen auf die Bestimmung der meisten übrigen Säuren keinen Einfluss, und da die Bestimmung der Kohlensäure am einfachsten aus dem Gewichtsverlust geschieht, so ist andererseits die Anwesenheit der Salze nichtflüchtiger Säuren dabei ohne Belang. — Hat man demnach Verbindungen, die kohlensaure, schwefelsaure, phosphorsaure etc. Salze neben einander enthalten, so bestimmt man in einer Portion die Kohlensäure, in einer zweiten die übrigen Säuren. — Hat man Fluorverbindungen neben kohlensauren Salzen, so muss man darauf achten, dass man in solchem Falle die Kohlensäure nicht durch Schwefelsäure oder Salzsäure austreiben darf, weil sonst ein Theil der in Freiheit gesetzten Flusssäure mit der Kohlensäure entweichen würde, sondern dass man zu diesem Behufe eine schwache nichtflüchtige Säure, etwa Weinsteinsäure oder Citronensäure anwenden müsste. — Hat man, wie dies bei Analysen zuweilen vorkommt, Fluorcalcium und kohlensauren Kalk in einem Niederschlage, so trennt man beide in der Weise, dass man das Gemenge mit Essigsäure übergiefst, Alkohol zusetzt, filtrirt und den Rückstand mit Alkohol auswäscht.

Zweite Gruppe.

Chlorwasserstoffsäure, Bromwasserstoffsäure, Jodwasserstoffsäure, Cyanwasserstoffsäure, Schwefelwasserstoffsäure.

I. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von denen der ersten.

§. 132.

a. *Alle Säuren der zweiten Gruppe von denen der ersten.*

Man versetzt die verdünnte Lösung mit Salpetersäure, fügt salpetersaures Silberoxyd im Ueberschuss hinzu und filtrirt die unlöslichen Silberverbindungen des Chlors, Broms, Jods etc. ab. In Auflösung bleiben sämmtliche Säuren der ersten Gruppe, da ihre Silbersalze in Wasser oder Salpetersäure löslich sind. — Kohlensäure erfordert unter allen Umständen eine besondere Bestimmung.

b. *Einzelne Säuren der zweiten Gruppe von einzelnen Säuren der ersten Gruppe.*

Da es für die weitere Trennung der Säuren der zweiten Gruppe unbequem ist, alle in Form unlöslicher Silberverbindungen zu haben, so wendet man, wo es vermieden werden kann, das in a. angegebene Verfahren nicht an, im Falle man mehrere Säuren der zweiten Gruppe zusammen abzuscheiden hat, sondern wählt lieber folgende Methoden:

1. Schwefelsäure trennt man von den Säuren der zweiten Gruppe nach §. 131. 2. mit dem Unterschiede, dass man anstatt Chlorbaryums salpetersauren Baryt nimmt.

2. Phosphorsäure fällt man mit salpetersaurer Magnesia und Ammoniak bei Gegenwart von salpetersaurem Ammoniak, siehe §. 101. I. b. — Im Filtrat bestimmt man die Säuren der zweiten Gruppe.

3. Oxalsäure entfernt man mit Leichtigkeit durch salpetersauren Kalk.

4. Schwefelwasserstoff kann von den Säuren der ersten Gruppe ebenso gut als durch Silbersalz, durch salpetersaures Kupferoxyd oder durch eine Auflösung von arseniger Säure in Wasser geschieden werden.

Anhang.

Wir schalten hier die Analyse der *Schwefellebern* ein, die,

wenn sie auf nassem Wege oder bei schwacher Hitze auf trocknem Wege erhalten sind, neben alkalischen Schwefelmetallen unterschwefligsaures und häufig auch schwefelsaures Salz enthalten.

Man versetzt die in einer mit einem Glasstopfen wohl verschliefsbaren Flasche befindliche Lösung mit neutralem essigsaurem Zinkoxyd im Ueberschuss, lässt absitzen, filtrirt bei möglichst gutem Luftabschluss ab, wäscht mit ausgekochtem, wieder erkaltetem Wasser rasch aus und bestimmt den Schwefelgehalt des Niederschlages nach §. 111. Das Filtrat versetzt man mit einem Ueberschuss einer stark verdünnten Lösung von salpetersaurem Silberoxyd und erwärmt längere Zeit. Hierdurch wird die unterschweflige Säure in der Weise zerlegt, dass die Hälfte ihres Schwefels sich auf Kosten des Sauerstoffs der andern Hälfte nebst dem von 1 Aeq. Silberoxyd zu Schwefelsäure oxydirt, während die ihres Sauerstoffs beraubte Hälfte mit dem Silber des reducirten Silberoxyds Schwefelsilber bildet, welches niederfällt. ($KO, S_2O_2 + AgO, NO_5 = KO, SO_3 + AgS + NO_5$.) Man filtrirt das ausgeschiedene Schwefelsilber ab und bestimmt sein Gewicht nach §. 86. Durch Verdoppelung des daraus berechneten Schwefelgehalts findet man die in der Verbindung als unterschweflige Säure vorhanden gewesene Schwefelmenge. Die von dem Schwefelsilber abfiltrirte Flüssigkeit fällt man mit salpetersaurem Baryt und bestimmt den Niederschlag nach §. 100. — Wenn die daraus berechnete Schwefelmenge gleich ist der des im Schwefelsilber gefällten Schwefels, so war die ursprüngliche Lösung von Schwefelsäure frei, — erhält man hingegen im schwefelsauren Baryt mehr Schwefel, so enthielt die Verbindung Schwefelsäure. Ihre Menge findet man, wenn man die Differenz der beiden gefundenen Schwefelmengen auf Schwefelsäure berechnet. — Die Quantität des Alkali's bestimmt man in einer besonderen Portion durch Abdampfen mit Schwefelsäure.

II. Trennung der Säuren der zweiten Gruppe von einander.

§. 133.

1. Chlor von Brom.

α. Wirkliche Trennung.

Man fällt mit salpetersaurem Silberoxyd (§§. 107. und 108.),

reducirt den ausgewaschenen Niederschlag, nachdem man ihn durch scharfes Trocknen hat zusammensintern lassen, unter Zusatz von ein wenig verdünnter Schwefelsäure mit Zink, fällt die entstandene schwefelsäurehaltige Lösung von Chlor- und Bromzink mit Barytwasser im Ueberschuss, filtrirt den aus Zinkoxydhydrat und schwefelsaurem Baryt bestehenden Niederschlag ab, verdampft das Filtrat nebst den Waschwassern zur Trockne und behandelt den Rückstand mit absolutem Alkohol. Das Brombaryum kommt dadurch in Lösung, das Chlorbaryum bleibt zurück. Man bestimmt in den getrennten Verbindungen Brom und Chlor nach §§. 107. u. 108. (Henry). Resultate annähernd.

β. Indirecte Methode.

Man fällt mit salpetersaurem Silberoxyd, wäscht die Niederschläge aus, trocknet, schmilzt und wägt sie. Man bringt alsdann einen aliquoten Theil des Chlor-Brom-Silbers, den man am zweckmäfsigsten durch Ausgiefsen der wieder geschmolzenen Masse aus dem Tiegel loslöst, in eine gewogene Kugelröhre, schmilzt in der Kugel, lässt erkalten und wägt. Man kennt durch diese letzte Gewichtsbestimmung nunmehr sowohl die Quantität des in der Kugelröhre befindlichen Chlor-Brom-Silbers, als auch das Totalgewicht der gefüllten Röhre. Es ist nothwendig, die Wägungen so genau als irgend möglich zu machen. — Man leitet jetzt durch die Kugelröhre einen langsamen Strom trocknes, reines Chlorgas, erhitzt den Inhalt der Kugel zum Schmelzen und schwenkt die geschmolzene Masse von Zeit zu Zeit ein wenig in der Kugel herum. Nach Verlauf von etwa 20 Minuten nimmt man die Kugelröhre ab, lässt sie erkalten, hält sie schief, dass das Chlorgas durch Luft verdrängt werde und wägt, erhitzt dann nochmals 10 Minuten in Chlorgas und wägt wieder. Stimmen die beiden letzten Wägungen überein, so ist der Versuch beendigt, zeigt sich noch eine Gewichtsveränderung, so muss man die Operation ein drittes Mal wiederholen. Aus der Gewichtsabnahme berechnet man den Gehalt an Brom. Art und Erklärung der Berechnung siehe unten §. 161. b.

2. Chlor von Jod.

Will man beide Salzbilder in ihren Verbindungen auf eine genaue Art trennen, so darf man keine der früher vorgeschlagenen Methoden wählen, indem dieselben alle ungenaue und unbefriedigende Resultate geben. Als solche sind zu bezeichnen die

Trennung der Silberverbindungen durch Ammoniak und das Ausfällen des Jods mit einer Auflösung von Kupferchlorür in Salzsäure oder einer Mischung von Eisen- und Kupfervitriol. Mit diesen Methoden musste man zufrieden sein, so lange man keine besseren kannte, nun aber solche gegeben sind, verdienen die ersteren nicht mehr aufgeführt zu werden. Von den anzuführenden Methoden verdient die sub α. aa. besondere Empfehlung.

α. Wirkliche Trennung.

aa. Man versetzt die Lösung beider mit salpetersaurem Palladiumoxydul (§. 109.) und fällt dadurch das Jod aus, im Filtrat fällt man das Chlor mit Silberlösung (§. 107.). Resultate genau.

bb. Man versetzt die Lösung beider mit einer Auflösung von schwefelsaurem Kupferoxyd in schwefliger Säure, wodurch alles Jod, welches als Jodwasserstoffsäure oder Jodmetall vorhanden war, ausgefällt wird, während alle Chlorwasserstoffsäure gelöst bleibt. Man filtrirt und wäscht aus. Der Niederschlag kann zwar, wenn er bei 120° getrocknet wurde, geradezu gewogen werden (Duflos), einfacher und genauer dürfte es aber sein, denselben in sehr verdünnter Salpetersäure zu lösen und die Lösung mit salpetersaurem Silber zu fällen (§. 109.).

β. Indirecte Bestimmung.

Dieselbe wird gerade so ausgeführt wie die Bestimmung des Broms neben Chlor. Sie liefert noch genauere Resultate als jene, indem die Differenz der Atomgewichte bei Chlor und Jod weit gröfser ist, als bei Chlor und Brom.

3. Chlor, Brom und Jod von einander.

Seitdem wir an den Palladiumsalzen ein so gutes Mittel zur Ausfällung des Jods haben, ist das Problem, die genannten Salzbilder neben einander zu bestimmen, welches sich früher mit genauem Resultate gar nicht ausführen liefs, gelöst.

Man fällt aus der gemeinschaftlichen Lösung zuerst das Jod durch salpetersaures Palladiumoxydul (§. 109.), im Filtrat Chlor und Brom gemeinschaftlich durch Silbersolution und bestimmt die Mengenverhältnisse derselben nach der sub §. 133. 1. β. angegebenen indirecten Methode.

4. Cyan von Chlor, Brom oder Jod.

α. Man fällt die gemeinschaftliche Lösung mit Silbersolution, sammelt den Niederschlag auf einem gewogenen Filter und trocknet ihn so lange im Wasserbade, bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt, alsdann bestimmt man die Quantität des darin enthaltenen Cyans nach der Methode der organischen Elementaranalyse. Das Chlor, Brom oder Jod ergiebt sich aus der Differenz.

β. Hat man Cyanwasserstoffsäure neben Chlorwasserstoffsäure, so kann man auch so verfahren, dass man in einem Theil der Lösung beide Säuren mit Silber fällt und den Niederschlag wägt, während man einen andern Theil mit Quecksilberoxyd schüttelt bis zur Geruchlosigkeit, abfiltrirt, das Filtrat mit Silberlösung fällt und den Niederschlag wägt. Die Gewichtsdifferenz beider Niederschläge giebt, nach Reduction auf eine und dieselbe Menge ursprünglicher Lösung, die Menge des im ersterhaltenen Niederschlag enthalten gewesenen Cyansilbers an. Die Methode gründet sich darauf, dass Cyanquecksilber von salpetersaurem Silber nicht zerlegt wird.

5. Schwefelwasserstoff von den Salzbildern.

α. Hat man eine Lösung, welche freien Schwefelwasserstoff und aufserdem entweder freie Jod-, Chlor- oder Bromwasserstoffsäure oder ein Chlor-, Jod- oder Brommetall enthält, so bringt man die Flüssigkeit mit einer wässrigen Lösung von arseniger Säure zusammen und bestimmt den Schwefel im Niederschlage (§. 111.), die Salzbilder im Filtrat. —

β. Hat man ein alkalisches Schwefelmetall neben Brom-, Jod-, Chlormetallen, so fügt man erst eine hinlängliche Menge einer Lösung von arsenigsaurem Kali, dann verdünnte Salpetersäure im mäfsigen Ueberschuss zu und verfährt wie in α. — Dass der Niederschlag von Schwefelarsen nicht geradezu gewogen werden kann, wenn das Schwefelmetall ein höher geschwefeltes war, sondern dass der Schwefelgehalt des Niederschlages eine besondere Bestimmung erfordert, bedarf kaum der Erwähnung.

Dritte Gruppe.

Salpetersäure, Chlorsäure.

I. Trennung der Säuren der dritten Gruppe von denen der beiden ersten.

§. 134.

Bei Verbindungen wie Salpetersäure und Chlorsäure, deren

directe Bestimmung mit so mannichfachen Schwierigkeiten verbunden ist, kann es kaum versucht werden, allgemein anwendbare Methoden zur Abscheidung derselben von den übrigen Säuren zu geben; in jedem verschiedenen Falle wird eine andere die zweckmäfsigste sein. In manchen Fällen wird man, z. B. wenn man Salpetersäure neben einer andern Säure hat, erst beide Säuren zusammen bestimmen, dann die beigemischte allein, so dass sich die Salpetersäure aus der Differenz ergiebt, — so liefse sich z. B. ein Gemenge von Salpetersäure und Schwefelsäure analysiren, indem man die Quantität beider entweder durch Abdampfen mit einer gewogenen Menge Bleioxyd oder nach der §. 112. angeführten acidimetrischen Methode bestimmte und dann in einer zweiten Portion die Schwefelsäure mit Baryt fällte. — In anderen Fällen wird man die Entfernung der beigemischten Säure durch eine gewogene Menge eines salpetersauren Salzes vornehmen können, so dass sich alsdann die Salpetersäure nach einer der §. 112. angegebenen Methoden bestimmen lässt, — so könnte man z. B. in einem Gemenge von salpetersaurem Salz und Chlormetall die Salzsäure durch eine gewogene Menge salpetersauren Silbers ausfällen etc. Da chlorsaure Salze durch Glühen in Chlormetalle übergeführt werden können, so ist hierdurch in der Regel ein Mittel gegeben, die Menge der Chlorsäure in einer mehrere Säuren enthaltenden Verbindung zu bestimmen, während die Gewichtsbestimmung der anderen Säuren durch Anwesenheit chlorsaurer Salze niemals verhindert wird, da die Chlorsäure keine unlöslichen Salze bildet. — Hat man chlorsaures Salz neben Chlormetall, so fällt man zuerst einen Theil der ungeglühten, sodann einen Theil der geglühten Verbindung mit salpetersaurem Silber, und berechnet aus der Differenz der Chlorsilbermengen die Menge der Chlorsäure.

II. Trennung der Säuren der dritten Gruppe von einander.

Eine Methode zur Trennung der Salpetersäure von der Chlorsäure ist bis jetzt nicht bekannt geworden; man wird sich daher betreffendenfalls damit begnügen müssen, beide Säuren neben einander zu bestimmen. Welche Methode für den speciellen Fall die geeignetste ist, lässt sich nicht allgemeinhin angeben.

Anhang zur zweiten Abtheilung des fünften Abschnittes.

I.

Alkalimetrie.

Die Potasche ist, wie bekannt, ein Gemenge von kohlensaurem Kali, — die Soda ein Gemenge von kohlensaurem Natron mit einer Anzahl von anderen Salzen. Der Werth dieser Handelsartikel ist abhängig von ihrem Gehalte an kohlensauren (oder kaustischen) Alkalien; die diesen beigemischten Salze werden nicht bezahlt. — Da nun die Quantität der letzteren eine sehr wechselnde ist, so ist es leicht ersichtlich, dass der Werth einer Potasche oder Soda nur so festgestellt werden kann, dass man den Gehalt derselben an kohlensaurem (respective kaustischem) Alkali ermittelt.

Die Methoden, welche zum Zwecke haben, den Gehalt der Potasche und Soda in diesem Sinne festzustellen, werden alkalimetrische Methoden, die Gesammtheit derselben Alkalimetrie genannt.

Ich theile im Folgenden zwei auf wesentlich verschiedener Grundlage beruhende Methoden der Alkalimetrie mit, von denen bald die eine, bald die andere den Vorzug verdient, je nachdem man die Schnelligkeit in der Ausführung oder die Genauigkeit der Resultate vornehmlich im Auge hat. (Vergl. hierzu Versuche sub Nro. 67.)

A. Alkalimetrie nach *Descroizilles* und *Gay-Lussac*.

§. 135.

1. Das Princip dieser Methode ist das folgende: 1 Aeq. Kali oder Natron bedarf 1 Aeq. Schwefelsäure, um damit neutrales Salz zu bilden, oder in anderem Ausdrucke 588,94 Theile Kali oder 387,17 Natron bedürfen 500,00 Theile wasserfreie Schwefelsäure, oder 612,50 Theile Schwefelsäurehydrat. —

Kennt man demnach die Menge der Schwefelsäure, welche erforderlich ist, um eine unbekannte Menge kaustisches oder kohlensaures Kali oder Natron zu sättigen, so findet man durch eine einfache Rechnung die Quantität der Alkalien, und kennt man umgekehrt die Menge des kaustischen oder kohlensauren Alkalis, welche man zur Sättigung einer unbekannten Menge Schwefelsäure gebraucht, so lässt sich daraus die Quantität dieser letztern berechnen.

2. Die Schwefelsäure kann weder im wasserfreien Zustande, noch als Hydrat angewendet werden, sondern sie muss mit Wasser verdünnt sein. Eine verdünnte Schwefelsäure von bekanntem Gehalt lässt sich auf zwei Arten darstellen.

a. Man mischt eine gewogene Menge reinen Schwefelsäurehydrats mit einer gewogenen Menge Wassers.

b. Man nimmt eine beliebig verdünnte Schwefelsäure und ermittelt, wieviel von derselben nöthig ist, um eine bestimmte Menge Kali oder Natron zu neutralisiren.

Die Methode a. ist die von Gay-Lussac angewendete; ihr steht die Schwierigkeit im Wege, völlig reines Schwefelsäurehydrat darzustellen. — Die Methode b. (zuerst von Otto angegeben) giebt ein mindestens eben so genaues Resultat und hat die Annehmlichkeit, dass man die im Handel vorkommende Schwefelsäure ohne Weiteres verwenden kann. — Ich gebe der letztern entschieden den Vorzug.

3. Die Menge der verbrauchten Schwefelsäure kann sowohl durch Wägung, als auch durch Messen ermittelt werden. Das letztere ist allgemein in Anwendung, weil es schnellere Ausführung gestattet. Man bedient sich am zweckmäfsigsten eines graduirten Tropfglases, wie es Fig. 44. darstellt. Um dieses sinnreich construirte Instrument weniger zerbrechlich zu machen, füllt man den Zwischenraum zwischen dem graduirten Rohr und dem Ausflussröhrchen etwas unterhalb der obern Biegung des letztern mit Wachs aus und umbindet das Instrument an dieser Stelle mit feinem Draht. — Bei den in Paris oder nach Pariser Mustern gefertigten Tropfröhren entspricht der Raum zwischen 2 Theilstrichen (ein Grad) ½ Cubikcentimeter. Beim Austropfen erhält man durchschnittlich von je einem Grad 8 Tropfen.

Fig. 44.

Wollte man nach jedem Versuch eine kleine Rechnung anstellen, so brauchte man nur das Verhältniss zu kennen, in dem die verdünnte Schwefelsäure zu den Alkalien steht, man brauchte z. B. nur zu wissen, dass 97 Cubikcentimeter derselben 4,5 Grm. kohlensaures Natron sättigen. — Fände man alsdann, dass z. B. 6,7 Grm. einer Soda 85 Cubikcentimeter zur Sättigung bedürfen, so ergäbe sich die Menge des kohlensauren Natrons darin aus folgender Gleichung:

$$97 : 4{,}5 = 85 : x$$
$$x = 3{,}94$$

In 6,7 der geprüften Soda wären demnach 3,94 Thle. reines kohlensaures Natron, oder in 100 Thln. 58,8 Theile. — Diese Rechnung kann auf eine einfache Art vermieden werden, wenn man die Säure zu dem Alkali in ein ein für allemal bestimmtes einfaches Verhältniss setzt.

4. Stellt man sich z. B. eine Säure dar, von welcher 100 Raumtheile erforderlich sind, um eine gewisse Menge, sagen wir 5 Gramm, Kali zu sättigen, so ist ersichtlich, dass, wenn man das Kali mit seinem gleichen Gewicht einer neutralen Substanz, z. B. Kochsalz, mischt, wiederum 5 Grm. abwägt und nun mit derselben Probesäure sättigt, man nur 50 Raumtheile gebrauchen wird, oder mit anderen Worten, dass die Zahl der verbrauchten Raumtheile die Zahl der Kaliprocente unmittelbar angiebt.

5. Eine solche Probesäure bereitet man nun am einfachsten also:

a. Man vermischt 70 Grm. (annähernd gewogen) englischer Schwefelsäure mit 600 Grm. Wasser und lässt erkalten.

b. Man wägt 5 Grm. wasserfreies reines kohlensaures Natron genau ab, bringt es in ein Becherglas, löst es in heifsem Wasser und färbt die Lösung mit ein wenig Lackmustinctur blau.

c. Man füllt das graduirte Tropfglas bis an den 0Punkt mit der erkalteten verdünnten Säure und tropft zu der Natronlösung bis zur Sättigung (siehe unten).

d. Man mischt zu der übrigen Säure soviel Wasser hinzu, als nöthig ist, um aus den in c. gefundenen Raumtheilen 100 Raumtheile zu machen. Hat man z. B. gefunden, dass zur Sättigung von 5 Grm. kohlensaurem Natron erforderlich waren 75 Raumtheile, so mischt man zu je 75 Raumtheilen 25 Raumtheile Wasser. — Diese Mischung nimmt man am besten in der Art vor, dass man den ganzen Rest der noch übrigen Säure in einem gröfsern Messgefäfs misst, nach dem gefundenen Verhältniss die nöthige Wassermenge berechnet, diese dann abmisst und zumischt.

Die so erhaltene Probesäure wird in gut verschlossenen Gefäfsen aufbewahrt. Sie dient zur Prüfung aller alkalischen Flüssigkeiten und giebt deren Gehalt an ätzendem oder kohlensaurem Alkali unmittelbar in Procenten an, wenn man von denselben eine 5 Grm. kohlensaurem Natron aequivalente Menge abwägt.

6. Diese Quantitäten ersieht man aus folgender Zusammenstellung:

100	Probesäure	sättigen	5,000	Grm. kohlensaures Natron.
100	„	„	2,923	„ Natron.
100	„	„	6,523	„ kohlensaures Kali.
100	„	„	4,447	„ Kali.

Nimmt man demnach von einer Potasche 6,523 Grm., so geben die verbrauchten Raumtheile unmittelbar den Gehalt an kohlensaurem Kali an, — nimmt man davon 4,447 Grm., so erfährt man ohne weitere Rechnung die Menge des wasserfreien Aetzkalis etc.

Hat man an kohlensauren oder ätzenden Alkalien arme Substanzen zu prüfen, so nimmt man ein Multiplum obiger Zahl, z. B. das 2fache, 3fache, 10fache, und dividirt die Zahl der verbrauchten Raumtheile alsdann durch die entsprechenden Zahlen.

7. Bei der Ausführung ist Folgendes vornehmlich zu merken:

a. Die Messröhren müssen genau kalibrirt sein, d. h. ein Theil muss dem andern völlig entsprechen (§. 11.).

b. Man muss beim Messen richtig ablesen (§. 12.).

c. Die Lackmustinktur darf nicht selbst viel freies Alkali enthalten. Sollte dies der Fall sein, so stumpft man dasselbe erst gröfserentheils mit sehr verdünnter Schwefelsäure ab.

d. Der Punkt der Sättigung, richtiger der beginnenden Uebersättigung, ist genau zu bestimmen. — Bei kaustischen Alkalien trifft man denselben leicht, bei kohlensauren macht die frei werdende Kohlensäure einige Schwierigkeit und vermindert die Genauigkeit nicht unbedeutend. — Man nimmt, um ihr Entweichen zu begünstigen, zum Auflösen der Potasche oder Soda heifses Wasser und setzt vorerst Probesäure zu, bis die Farbe weinroth geworden. Alsdann giefst man die Säure vorsichtiger ein und zuletzt zweitropfenweise (2 Tropfen sind gleich ¼ Raumtheil). Um zu entscheiden, ob die Röthung durch die Schwefelsäure oder durch die Kohlensäure kommt, macht man zuletzt, wenn man anfängt zweitropfenweise zuzusetzen, nach jedem Zusatz einen Strich mit dem Glasstab auf Lackmuspapier. Sobald die Röthung von Schwefelsäure herrührt, bleibt derselbe auch nach dem Trocknen roth, im andern Falle nicht. — So viel bleibend rothe Striche sich nun auf dem Lackmuspapier finden, soviel ¼ Raumtheile

zieht man von der verbrauchten Säure ab, und aufserdem noch $^1/_4$ Raumtheil mehr, weil die Lackmustinctur etwa soviel in Anspruch nimmt.

8. Anwendung des Verfahrens auf Potaschenprüfung.

Die Potasche enthält aufser kohlensaurem Kali:

a. *neutrale Salze* (z. B. schwefelsaures Kali, Chlorkalium),

b. *alkalisch reagirende Salze*, z. B. kieselsaures, phosphorsaures Kali,

c. *in Wasser unlösliche Bestandtheile*, namentlich kohlensauren, phosphorsauren und kieselsauren Kalk.

Die in a. genannten Salze sind ohne Einfluss auf die Resultate, nicht so die in b. und c. genannten. Die letzteren können durch Filtriren entfernt werden, die in b. angeführten aber veranlassen einen nicht zu beseitigenden Fehler.

Man wägt 6,523 Grm. ab, löst in heifsem Wasser, filtrirt wenn nöthig, füllt den Alkalimeter bis 0° mit der Probesäure und verfährt, wie bereits angegeben. — Will man nicht blofs den Gehalt im Ganzen kennen lernen, sondern sein Urtheil in der Art vollständiger machen, dass man erfährt, ob die in der Potasche dem kohlensauren Kali beigemischten Substanzen nur fremde Salze sind, oder ob auch Wasser den Gehalt herabstimmt, so muss der alkalimetrischen Prüfung eine Wasserbestimmung vorhergehen.

9. Anwendung des Verfahrens auf Prüfung der Soda.

Die nach der Leblanc'schen Methode dargestellte, in den Handel kommende Soda enthält aufser kohlensaurem Natron meistens oder immer:

Schwefelsaures Natron,
Chlornatrium,
Schwefelnatrium,
Basisch kieselsaures Natron,
Natronhydrat,
Unterschwefligsaures Natron,

zuweilen auch:

Schwefligsaures Natron.

Von diesen Bestandtheilen erschweren das Schwefelnatrium, das kieselsaure, schwefligsaure und unterschwefligsaure Natron die Prüfung sehr und machen sie mehr oder minder ungenau.

Man umgeht diese Fehlerquelle einigermafsen, indem man die Soda mit chlorsaurem Kali glüht. Hierdurch werden Schwefelnatrium, unterschwefligsaures und schwefligsaures Natron in schwefelsaures Natron verwandelt. — Sofern unterschwefligsaures Natron zugegen ist, veranlasst man aber hierdurch neuerdings ein falsches Resultat, indem dieses Salz bei seinem Uebergange in schwefelsaures Natron ein Aequivalent kohlensaures Natron zersetzt und dessen Kohlensäure austreibt. [$NaO, S_2O_2 + 4O$ (vom chlorsauren Kali herrührend) $+ NaO, CO_2 = 2(NaO, SO_3) + CO_2$.]

Ehe man demnach eine Soda nach der Gay-Lussac'schen Methode prüfen kann, muss man durch einen vorläufigen Versuch ermitteln, ob die genannten Substanzen zugegen sind oder nicht. Dies geschieht am einfachsten auf folgende Weise:

a. Man vermischt mit Schwefelsäure. Geruch nach Schwefelwasserstoff zeigt Schwefelnatrium an.

b. Man färbt verdünnte Schwefelsäure mit 1 Tropfen chromsaurer Kalilösung und fügt von der Soda hinzu, doch so dass die Säure noch vorherrscht. Bleibt die Lösung rothgelb, so ist hierdurch die Abwesenheit, wird sie grün, die Gegenwart von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Natron erwiesen.

c. Ob die in b. besprochene Reaction von schwefligsaurem oder unterschwefligsaurem Salze herrührt, erforscht man, indem man eine klare Lösung der zu untersuchenden Soda mit Salzsäure übersättigt. Wird die Lösung nach einiger Zeit durch Abscheidung von Schwefel trübe (wobei gleichzeitig der Geruch nach schwefliger Säure auftritt), so ist jedenfalls unterschwefligsaures (vielleicht jedoch aufserdem auch schwefligsaures) Salz zugegen.

B. Alkalimetrie nach *Fresenius* und *Will**).

§. 136.

Dieses Verfahren beruht darauf, dass man die Quantität des kohlensauren Alkalis in der Potasche und Soda aus dem Kohlensäurequantum bestimmt, welches sie enthalten. — Bedingung bei dem-

*) Vergl. das S. 225. in der Anmerkung genannte Werkchen, in welchem das, was hier kurz gegeben wird, weitläufig beschrieben und erklärt ist.

selben ist demnach, dass alles Alkali, welches den genannten Handelsartikeln Werth verleiht, als neutrales kohlensaures Salz vorhanden, und kein anderweitiges kohlensaures Salz zugegen ist. Sind diese Bedingungen nicht von vorn herein gegeben, so müssen sie auf geeignete Weise herbeigeführt werden. —

Die Bestimmung der Kohlensäure geschieht genau nach der in §. 105. II. b. β. aa. beschriebenen Weise. Man wählt die Kölbchen des in Fig. 34. abgebildeten Apparates nicht zu klein, *A* kann 4 bis 5 Loth, *B* 3 bis 4 Loth Wasser fassen. — Es ist unter allen Umständen zweckmäfsig (nicht aber nothwendig), der Kohlensäurebestimmung eine Wasserbestimmung vorhergehen zu lassen.

1. *Prüfung der Potasche.*

a. Wasserbestimmung.

Man bringt ein Schälchen von Eisenblech, welches etwa zwei Zoll Durchmesser hat, und mit einem etwas lose schliefsenden Deckel versehen ist, oder einen Porzellantiegel sammt seinem Deckel auf die Schale einer Wage, beschwert dieselbe Schale mit einem Zehngrammstück und bringt die Wage durch Schrote, zuletzt am besten durch Stanniolstreifchen, genau in's Gleichgewicht. Man nimmt nun von der zu untersuchenden Potasche an verschiedenen Stellen Proben heraus, zerreibt dieselben möglichst schnell in einem trocknen Mörser, entfernt alsdann das Zehngrammstück von der Wage und bringt statt dessen so lange von der gepulverten Potasche in das Schälchen, bis das Gleichgewicht wieder völlig hergestellt ist.

Man hat auf diese Art genau 10 Grm. Potasche in dem Schälchen.

Dasselbe erhitzt man jetzt andauernd gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben ist (bis eine darüber gehaltene Glasscheibe sich nicht mehr beschlägt), bedeckt es, bringt es nach dem Erkalten auf die Wage und stellt das Gleichgewicht durch aufgelegte Gewichte her. Die Anzahl der Decigramme, welche hinzugelegt werden mussten, giebt alsdann die Menge des Wassers, welches in 100 Theilen der geprüften Potasche enthalten war, geradezu an.

b. Kohlensäurebestimmung.

Von dem in 1. erhaltenen, wasserfreien Rückstande wägt man 6,283 Grm. ab und bestimmt die darin enthaltene Kohlensäure nach §. 105. II. b. β. aa. — Dividirt man die Anzahl der entwichenen Centigramme Kohlensäure durch 2, so erhält man ohne

weitere Rechnung den Gehalt der Potasche an kohlensaurem Kali. — Gesetzt also 6,283 Grm. Potasche hätten gegeben 1,80 Grm. Gewichtsverlust des Apparates, oder, was dasselbe ist, Kohlensäure, so enthielte die Potasche $\frac{180}{2}$ = 90 Procente kohlensaures Kali.

Enthält eine Potasche kohlensauren Kalk (was nur sehr selten der Fall ist), so löst man sie in Wasser, filtrirt und verfährt mit dem eingeengten Filtrat nach b. — Bei Gegenwart von Schwefelkalium und Aetzkali verfährt man wie unter gleichen Umständen bei Soda, siehe 2.

2. *Prüfung der Soda.*

Man verfährt im Allgemeinen ebenso wie bei Potasche. Von dem wasserfreien Rückstande hat man 4,816 Grm. abzuwägen, wenn man durch Halbirung der Centigramme Kohlensäure den Procentgehalt an kohlensaurem Natron unmittelbar finden will.

Enthält eine Soda Schwefelnatrium, schwefligsaures oder unterschwefligsaures Natron, so würde bei dem gewöhnlichen Verfahren mit der Kohlensäure Schwefelwasserstoff oder schweflige Säure entweichen und auf diese Art die Menge der erstern zu hoch gefunden werden. Diesem Uebelstande beugt man leicht vor, indem man zu dem Inhalte des Kolbens *A* (zu der Sodalösung) etwas gelöstes neutrales chromsaures Kali bringt. Schwefelwasserstoff wie schweflige Säure werden hierdurch zersetzt, und weil die Producte der Zersetzung nicht flüchtig sind, entweicht jetzt die Kohlensäure rein. — Da es einfacher ist, bei jeder Sodaprüfung ohne Weiteres ein wenig chromsaures Kali zuzusetzen, als jedesmal eine qualitative Prüfung auf die eben angeführten Verunreinigungen vorzunehmen, — und da die meisten Sodasorten des Handels eine oder die andere derselben enthalten, so kann man es sich zur Regel machen, bei Sodaprüfungen stets etwas chromsaures Kali hinzuzufügen.

Enthält eine Soda kaustisches Natron, was man daran erkennt, dass ihre Lösung nach Zusatz von überschüssigem Chlorbaryum alkalisch reagirt, so hat man folgende Modification des Verfahrens eintreten zu lassen.

a. Wasserbestimmung.

Sie geschieht auf die gewöhnliche Weise (siehe Potaschenprüfung).

b. Kohlensäurebestimmung.

Von dem in a. gewonnenen Rückstande wägt man 4,816 Grm. ab, reibt dieselben mit 3 bis 4 Theilen reinem Quarzsande und etwa ⅓ gepulvertem kohlensaurem Ammoniak zusammen, bringt die Mischung in ein eisernes Schälchen, spült den Mischungsmörser mit Sand nach, befeuchtet die Masse mit so viel Wasser, als sie einsaugen kann, lässt eine kleine Weile stehen und erhitzt alsdann gelinde, bis alles Wasser ausgetrieben ist. In diesem Falle enthält der Rückstand keine Spur kohlensaures Ammoniak mehr. — Enthält eine Soda neben Aetznatron Schwefelnatrium, so nimmt man statt des Wassers zum Befeuchten der Masse Aetzammoniak, um das anderthalbfach kohlensaure Ammoniak in neutrales zurückzuführen; andernfalls würde Schwefelammonium entwickelt und ein Theil des Schwefelnatriums in kohlensaures Natron übergeführt werden.

Nach dem Erkalten bringt man die Masse, welche sich mit Hülfe eines stumpfen Messers ganz leicht aus dem Schälchen nehmen lässt, in den Kolben *A*, spült das Schälchen mit etwas Wasser nach und verfährt im Uebrigen wie gewöhnlich. — Der zugesetzte Sand dient dazu, das Zusammenbacken der Masse, sowie das Spritzen beim Eintrocknen zu verhüten; würde man ihn weglassen, so müsste man nicht allein beim Erhitzen der feuchten Masse sehr vorsichtig sein, sondern man hätte auch grofse Mühe, die eingetrocknete Masse vollständig aus dem Schälchen in den Apparat zu bringen. — Am leichtesten gelingt die letztere Operation, wenn man vor dem Einbringen der Mischung das Eisenschälchen in der Art innen mit feinem Sande auskleidet, dass man es befeuchtet, Sand hineinbringt und den Ueberschuss wieder herausschüttet.

3. *Bestimmung des kaustischen Alkalis, welches neben kohlensaurem in Potasche oder Soda enthalten sein kann.*

Man wägt, je nachdem man mit Potasche oder Soda zu thun hat, 6,283 oder 4,816 Grm. des entwässerten Rückstandes zweimal ab, bestimmt in der einen Portion die Kohlensäure geradezu, in der andern nach vorhergegangener Behandlung mit kohlensaurem Ammoniak (siehe 2. b). Dividirt man die Anzahl der bei der letzten Portion erhaltenen Centigramme Kohlensäure durch 2, so erhält man den Gesammtgehalt an reinem und kohlensaurem Alkali (ausgedrückt als kohlensaures Alkali) in Procenten. — Divi-

dirt man die Anzahl der bei der ersten Portion erhaltenen Centigramme Kohlensäure mit 2, so erhält man die Menge des kohlensauren Alkalis in Procenten. Die Differenz beider Zahlen giebt somit die Quantität des kohlensauren Alkalis an, welches als kaustisches Alkali in der geprüften Potasche oder Soda enthalten war. Man erhält die entsprechenden Quantitäten Kali oder Natron am einfachsten, wenn man die besprochene Differenz bei Potasche mit 0,6817, bei Soda mit 0,5847 multiplicirt.

II.

Chlorimetrie.

§. 137.

Der im Handel vorkommende Bleichkalk ist, wie bekannt, ein Gemenge von Kalkhydrat mit unterchlorigsaurem Kalk und Chlorcalcium. Die beiden letzteren Verbindungen stehen in normalem Chlorkalk immer in dem Verhältniss wie 1 Aeq. zu 1 Aeq. — Uebergiefst man Chlorkalk mit einer Säure, so erhält man den ganzen Gehalt an Chlor in freiem Zustande, denn

$$CaO, ClO + CaCl + 2SO_3 = 2CaO,SO_3 + 2Cl. —$$

Der Chlorkalk des Handels ist von sehr ungleicher Beschaffenheit; bald liefert er mit Säuren viel, bald wenig Chlor. Da nun letzteres allein seinen Werth bedingt, und da der Chlorkalk Gegenstand einer ausgebreiteten Fabrikation und eines bedeutenden Handels ist, so fühlte man bald das Bedürfniss, einfache Mittel kennen zu lernen, welche den Werth des Chlorkalks, d. h. seinen Gehalt an wirkendem Chlor zu erkennen gäben. Die Gesammtheit dieser Methoden pflegt man unter der Benennung Chlorimetrie zusammenzufassen.

Ich führe im Folgenden 3 Methoden an, welche den genannten Zweck auf eine genaue Art erreichen lassen. — Diese Methoden sind nicht nur in analytisch-technischer Hinsicht wichtig, sondern sie können auch dazu dienen, den Gehalt an freiem Chlor in einer Flüssigkeit zu ermitteln und sind somit, zumal da sie sehr befriedigende Resultate liefern, auch für rein wissenschaftliche Untersuchungen von Wichtigkeit.

A. Chlorprobe mittelst Quecksilberchlorürs (nach *Marozeau* und *Gay-Lussac*, etwas modificirt).

1. Die genannte Chlorprobe beruht auf dem Umstande, dass 1 Aeq. Chlor 1 Aeq. Quecksilberchlorür in Quecksilberchlorid verwandelt.

$$Hg_2\,Cl + Cl = 2\,Hg\,Cl.$$

2. Aus 1. ergiebt sich, dass man eine Chlormenge dann kennt, wenn man weifs, wieviel Quecksilberchlorür dadurch in Quecksilberchlorid verwandelt werden kann. Hat man nun eine Flüssigkeit, welche eine bekannte Menge Quecksilberchlorür in Suspension enthält, und man setzt Chlorlösung hinzu, bis alles Quecksilberchlorür zu Chlorid gelöst ist, so weifs man somit auch den Chlorgehalt der Lösung.

3. Eine Flüssigkeit, welche eine bekannte Menge Quecksilberchlorür in Suspension enthält, bereitet man sich am einfachsten und sichersten nach folgendem Principe.

a. 2945 Quecksilberchlorür werden von 443 Chlor in Chlorid verwandelt.

b. Zur Bildung von 2945 Th. Quecksilberchlorür sind 730,37 Chlornatrium erforderlich.

c. Demnach entsprechen 730,37 Th. Chlornatrium (wenn sein Chlor auf Quecksilberoxydul übertragen wird) 443 Th. Chlor; oder, was dasselbe in anderem Ausdrucke ist, 164,9 Th. Chlornatrium — 100 Th. Chlor.

d. Wägt man nun 1,649 Grm. Chlornatrium ab und setzt dazu von einer beliebigen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul so lange, bis eben kein Niederschlag mehr entsteht, so entspricht das Quantum der verbrauchten Quecksilberoxydullösung genau 1,649 Kochsalz oder 1,00 Grm. Chlor, — und vermischt man eine der verbrauchten Quantität gleiche mit soviel Wasser, dass das Gesammtvolum 100 beliebigen Raumtheilen entspricht, so hat man eine Flüssigkeit, von der ein Raumtheil genau soviel Quecksilberoxydul (oder, wenn man zuvor mit Kochsalz fällt, Quecksilberchlorür) enthält, als von 0,01 Grm. Chlor in Oxyd (respective Chlorid) verwandelt werden kann.

4. *Bereitung der Quecksilberoxydullösung von bekanntem Gehalt.*

Nach der in 3. entwickelten Grundlage verfährt man am besten also:

a. Man wägt 5 Grm. chemisch reines geglühtes Kochsalz ab, löst es in Wasser, bringt die Lösung in ein Messgefäfs und setzt so viel Wasser zu, dass das Volum 400 Raumtheilen des graduirten Tropfglases (Fig. 44.) entspricht.

b. Man misst 50 Raumtheile (oder weniger oder auch mehr, je nach etwaiger Concentration) einer beliebigen Lösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul mittelst einer graduirten Pipette, deren Grade denen des Tropfglases gleich sind, ab, bringt sie in ein mit Glasstöpsel verschliefsbares Achtunzenglas und verdünnt sie mit Wasser auf etwa 5 Unzen.

c. Man füllt mit der in a. bereiteten Kochsalzlösung das graduirte Tropfglas und setzt zu der Quecksilberlösung (b.) vorsichtig so lange hinzu, bis der letzt kommende Tropfen keinen Niederschlag mehr giebt. Das Glas wird in heifses Wasser gestellt und nach jedem Zusatz geschüttelt, um das Absetzen zu erleichtern. — Sollte man in den Fall gekommen sein, zuviel Chlornatriumlösung zugesetzt zu haben, wie dies leicht geschehen kann, so mischt man noch einige Raumtheile Quecksilberlösung hinzu und bemüht sich alsdann, beim Zusatz der Kochsalzlösung vorsichtiger zu sein.

d. Man liest ab, wieviel Kochsalzlösung man verbraucht hat und berechnet daraus, wieviel der Quecksilberlösung 1,649 Grm. Kochsalz entspricht. — Hätte man z. B. zu 50 Raumtheilen Quecksilberlösung 80 Raumtheile Kochsalzlösung verbraucht, so würde man sagen:

α. 400 Na Cl lösung : 5 Grm. Na Cl = 80 : x. — x = 1 Grm.

β. 1 Grm. Na Cl : 50 Raumtheilen (Quecksilberlösung) = 1,649 (Kochsalz) : x. — x = 82,45,

d. h. 82,45 Raumtheile Quecksilberoxydullösung entsprechen 1,649 Grm. Na Cl oder 1,00 Grm. Chlor. — Zu je 82,45 Raumtheilen Quecksilberoxydullösung setzen wir also noch 100 — 82,45 = 17,55 Raumtheile Wasser. Alsdann haben wir eine Quecksilberlösung von gewünschter Concentration, d. h. eine solche, von der ein Raumtheil 0,01 Grm. Chlor entspricht. Noch zweckmäfsiger für den Gebrauch ist es, die Flüssigkeit noch

mit einem gleichen Volum Wasser zu vermischen, so dass alsdann ein Raumtheil nur 0,005 Grm. oder 100 Raumtheile 0,5 Grm. Chlor entsprechen. Wir nehmen im Folgenden an, dass die Lösung die letztgenannte Stärke habe.

5. *Ausführung der Analyse.*

a. Man wägt 5 Grm. Chlorkalk, reibt ihn mit Wasser fein ab, spült in einen Cylinder, welcher da, bis wohin er 200 Raumtheile des graduirten Tropfglases fasst, mit einem Strich versehen ist, füllt ihn bis an den Strich an und schüttelt.

b. Man misst 100 Raumtheile der titrirten Quecksilberlösung (welche 0,5 Grm. Chlor entsprechen) mittelst einer graduirten Pipette ab, bringt sie in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser, setzt eine Lösung von gewöhnlichem Kochsalz im Ueberschuss hinzu und endlich noch etwas von Chlor und schwefliger Säure freie Salzsäure.

c. Man füllt die in a. bereitete, frisch aufgeschüttelte Chlorkalklösung in das graduirte Tropfglas bis an den 0Punkt und setzt von derselben tropfenweise und unter stetem Umrühren zu der in b. besprochenen Flüssigkeit (welche immer sauer bleiben muss), bis dieselbe ganz klar geworden.

Dividirt man nun mit der Anzahl der verbrauchten Raumtheile in 2000, so bekommt man unmittelbar den Procentgehalt des Chlorkalks an Chlor und zwar nach folgenden Gleichungen.

Die verbrauchte Chlorkalklösung entspricht 0,5 Grm. Chlor, wieviel ist in der abgewogenen Menge Chlorkalk, oder, mit anderen Worten, in den 200 Raumtheilen Lösung, die wir daraus gemacht haben, enthalten? Setzen wir den Fall, wir hätten 90 Raumtheile Chlorkalklösung verbraucht.

$$90 : 0{,}5 = 200 : x$$

$$x = \frac{200 . 0{,}5}{90} = \frac{100}{90} = 1{,}111\ldots$$

$$5 \text{ Grm.} : 1{,}1111 = 100 : x$$

$$x = 22{,}22$$

B. Chlorprobe mittelst arseniger Säure (nach *Gay-Lussac*, etwas modificirt).

1. Die Chlorprobe mittelst arseniger Säure beruht auf dem Umstande, dass, wenn Chlor bei Gegenwart von Wasser mit ar-

seniger Säure zusammenkommt, Arsensäure und Chlorwasserstoff entsteht.

$$AsO_3 + 2Cl + 2HO = AsO_5 + 2ClH.$$

1 Aeq. arseniger Säure = 1236,5 bedarf somit 2 Aeq. Chlor = 886, um in Arsensäure überzugehen, oder in anderem Ausdrucke, 139,56 arsenige Säure bedürfen 100 Chlor. Kennt man somit das Quantum einer Chlorlösung, welches erforderlich ist, um eine bestimmte Menge arseniger Säure in Arsensäure zu verwandeln, so kennt man damit auch den Gehalt der Lösung an Chlor. — Die arsenige Säure wendet man am besten in Lösung an und bereitet sich eine solche von bekanntem Gehalt folgendermafsen.

2. Bereitung der Probelösung.

Man löse 13,956 Grm. reine arsenige Säure in Kalilauge und füge so viel Wasser zu, dass man im Ganzen das Volum von 2000 Raumtheilen des graduirten Tropfglases hat. — Alsdann enthalten 100 Raumtheile dieser Lösung 0,6978 Grm. arsenige Säure, und die Chlorlösung, welche erfordert wird, um diese in Arsensäure zu verwandeln, enthält somit 0,5 Grm. Chlor.

3. Ausführung des Versuchs.

a. Man bereitet die Lösung des Chlorkalks wie bei A. 5. a., so dass 5 Grm. 200 Raumtheile giebt.

b. Man nimmt von der nach 2. bereiteten Lösung von arsenigsaurem Kali 100 Raumtheile (entsprechend 0,5 Grm. Chlor) mit einer graduirten Pipette heraus, bringt sie in ein Becherglas, verdünnt mit Wasser, setzt Salzsäure bis zum starken Vorwalten zu und färbt die Flüssigkeit mit 1 oder 2 Tropfen schwefelsaurer Indiglösung.

c. Man setzt von der in 3. a. genannten, frisch geschüttelten und in das graduirte Tropfglas gebrachten Chlorkalklösung zu der gefärbten Lösung von arseniger Säure, bis die Farbe eben verschwunden ist (wenn sie gegen Ende nicht mehr deutlich sein sollte, kann man noch einen Tropfen Indiglösung zusetzen). Die verbrauchte Chlorlösung hat 0,5 Grm. Chlor enthalten. Die Berechnung ist genau wie in A. —

C. Chlorprobe mittelst Eisenvitriols (nach *Otto*).

Das Princip dieses Verfahrens ist folgendes:

2 Aeq. schwefelsaures Eisenoxydul geben, wenn sie bei Gegenwart von Wasser und freier Schwefelsäure mit Chlor zusammenkommen, 1 Aeq. schwefelsaures Eisenoxyd und 1 Aeq. Cl H,

und zwar ist zu dieser Umsetzung 1 Aeq. Cl erforderlich,

$2FeO, SO_3 + SO_3 + HO + Cl = Fe_2O_3, 3SO_3 + ClH.$

2 Aeq. Fe O, $S O_3 = 1900$ oder (auf krystallisirten Eisenvitriol bezogen) 2 (Fe O, $S O_3$, H O + 6 aq.) = 3475,0 entsprechen 443,2 Chlor, d. i. in anderem Ausdrucke 3,924 Grm. krystallisirter Eisenvitriol entsprechen 0,5 Grm. Chlor.

Das schwefelsaure Eisenoxydul zu diesen Versuchen bereitet man sich am besten also:

Man löst rostfreie Nägel in verdünnter Schwefelsäure, zuletzt unter Erwärmen, auf, filtrirt die noch warme Lösung ab und lässt sie in Weingeist tropfen, und zwar in etwa das doppelte Volum. Der Niederschlag ist Fe O, $S O_3$ + H O + 6 aq. Man sammelt ihn auf einem Filter, süfst ihn mit Weingeist aus und lässt ihn, auf Fliefspapier ausgebreitet, an der Luft trocknen. Wenn er nicht mehr nach Weingeist riecht, hebt man ihn in gut verschlossenen Gefäfsen auf.

Ausführung des Versuchs.

Man löst 3,924 Grm. des gefällten Eisenvitriols in einigen Unzen Wasser, säuert die Lösung mit reiner Salzsäure stark an und tröpfelt nun von der nach A. 5. a. bereiteten, frisch geschüttelten, in einem Tropfglase befindlichen Chlorkalklösung so lange zu, bis alles schwefelsaure Eisenoxydul in Oxydsalz übergeführt ist. — Um diesen Punkt zu treffen, bedient man sich eines Tellers, welchen man mit einer Auflösung von Ferridcyankalium besprengt hat, und prüft zuletzt, wenn man sich dem Ziele nähert, nach Zusatz von je 2 Tropfen Chlorkalklösung, ob die Eisenlösung das Ferridcyankalium noch blau fällt, indem man mit dem Rührstabe ein wenig derselben mit einem auf dem Teller befindlichen Tropfen vereinigt. Ist das Ziel erreicht, so liest man ab, wieviel Chlorkalklösung man verbraucht hat. Die verbrauchte hat 0,5 Grm. Chlor enthalten. Die Rechnung ist demnach genau wie in A. —

Bemerkungen zur Chlorimetrie.

a. Was die Genauigkeit der angeführten Methoden betrifft, so weifs ich nicht, welcher ich den Vorzug geben soll, alle drei liefern ganz übereinstimmende und constante Resultate, sofern die Probelösungen richtig, oder der Eisenvitriol rein und trocken ist. — Die Methoden B. und C. dürften jedoch in der Beziehung der in A. beschriebenen den Vorrang streitig machen, als sowohl die Lösung der arsenigen Säure, wie auch der (nach der angegebenen Weise bereitete und gut aufbewahrte) Eisenvitriol sich beim

Aufbewahren nicht oder weniger verändern, als eine Auflösung von salpetersaurem Quecksilberoxydul.

b. Nach meinen Erfahrungen ist es vorzuziehen, die Chlorkalklösung nicht absitzen zu lassen und nur den geklärten Antheil zu verwenden, wie dies in der Regel vorgeschrieben wird, sondern die gleichförmige trübe Mischung anzuwenden (welche natürlich so verdünnt sein muss, dass sie sich gut ausgiefsen lässt). Man erhält hierdurch viel constantere und richtigere Resultate. Man kann sich von dem Gesagten leicht überzeugen, wenn man zwei Versuche, den einen mit der klaren abgegossenen Lösung, den andern mit der rückständigen trüben Mischung macht. So zeigten z. B. bei directen Versuchen nach der Methode A:

die abgegossenen Lösungen einen Gehalt von 22,99 bis 22,22, — die rückständige Mischung von 25,0, — die gleichförmig gemischte von 24,2 bis 24,8. —

Sechster Abschnitt.

Die organische Elementaranalyse.

§. 138.

Die organischen Verbindungen enthalten, wie bekannt, von der ziemlich bedeutenden Zahl der überhaupt vorkommenden Elemente verhältnissmäfsig nur wenige. — Eine kleine Anzahl derselben enthält nur zwei:

C u. H;

die gröfsere Menge drei: in der Regel

C , H u. O;

die meisten der übrigen vier: meistens

C , H , O u. N;

eine kleine Anzahl fünf:

C , H , O , N u. S;

und einige wenige sechs:

C , H , O , N , S u. P.

Diese Sätze sind gültig für alle organischen Verbindungen, denen man bis jetzt in der Natur begegnet ist. Durch Kunst lassen sich jedoch welche darstellen, die aufser den genannten Elementen noch andere enthalten, — so kennen wir viele, die Chlor, Jod oder Brom, andere die Arsenik, Platin, Eisen, Kobalt etc. in ihrer Grundmischung enthalten, und es ist nicht vorauszusehen, welche von den übrigen Elementen in ähnlicher Weise fähig sind, entferntere Bestandtheile organischer Verbindungen (Bestandtheile organischer Radicale) zu werden.

Mit diesen Verbindungen dürfen die nicht verwechselt werden, die als binäre Verbindungen erster oder höherer Ordnung zu betrachten sind, z. B. weinsteinsaures Bleioxyd, kieselsaures Aethyloxyd, borsaures Morphin etc.; denn dass in solchen alle und jede Elemente vorkommen können, liegt auf der Hand. —

Bei der Analyse einer organischen Verbindung kann man entweder ihre quantitative Zerlegung in etwaige nähere Bestandtheile im Auge haben, so eines Gummiharzes in Harz, Gummi und ätherisches Oel, — oder man kann sich die Gewichtsbestimmung der entferntesten Bestandtheile (der Elemente) der Substanz zum Vorwurfe machen. — Analysen ersterer Art vollbringt man nach Methoden, die denen, welche wir zur Zerlegung unorganischer Substanzen zu Hülfe nehmen, ganz ähnlich sind, das heifst, man sucht die einzelnen Bestandtheile entweder geradezu, oder nachdem man sie in geeignete Verbindungen übergeführt hat, durch Lösungsmittel, durch Verflüchtigung des einen, oder auf sonstige Weise zu trennen. Diese Art der organischen Analyse, bei der die Methoden fast ebenso mannichfaltig sein müssen, als die Fälle, auf die man sie anwendet, besprechen wir im Folgenden nicht, sondern wir wenden uns sogleich zu der zweiten Art der Analyse, die zur Unterscheidung von der anderen genannt wird: organische Elementaranalyse.

Dieselbe beschäftigt sich dem Gesagten gemäfs mit der Gewichtsbestimmung der in organischen Substanzen enthaltenen Elemente. Sie erreicht ihre Aufgabe, indem sie uns lehrt, die zu bestimmenden Elemente in—ihrer Zusammensetzung nach— bekannte Verbindungen überzuführen, diese von einander zu trennen und aus dem gefundenen Gewichte der einzelnen auf die Menge der betreffenden Bestandtheile zurückzuschliefsen. Sie befolgt demnach kein anderes Princip als dasjenige, welches auch den meisten Bestimmungs- und Trennungsmethoden der unorganischen Verbindungen zu Grunde liegt.

Da es bei den meisten organischen Substanzen nicht schwierig ist, dieselben vollständig in bestimmt charakterisirte, leicht von einander zu trennende, und sichere Gewichtsbestimmung zulassende Zersetzungsproducte zu verwandeln, so ist die organische Elementaranalyse in der Regel eine der leichteren Aufgaben der analytischen Chemie, — und da bei der geringen Anzahl der die organischen Körper constituirenden Elemente die Zersetzungsproducte, mit denen man zu thun hat, stets dieselben sind, so ist die Ausführung der Analyse immer eine sehr ähnliche, und wenige Methoden reichen für alle Fälle aus. — Diesem letzteren Umstande ist es hauptsächlich zuzuschreiben, dass die organische Elementaranalyse die Stufe der Vollkommenheit, auf der wir sie jetzt sehen, so schnell erreicht hat, denn indem viele Chemiker sich mit Prüfung und Verbesserung weniger Methoden beschäftigten, konnte es nicht fehlen, dass die Sache im Ganzen und Einzelnen mit vollkommenster Genauigkeit ermittelt wurde.

Bei der organischen Elementaranalyse kann man entweder blofs den Zweck haben, die relative Anzahl der constituirenden Elemente kennen zu lernen, — so analysirt man z. B. Holzarten, um ihren Werth als Brennmaterial, Fette, um ihren Werth als Leuchtmaterial kennen zu lernen, — oder man will nicht nur die relative Anzahl der Atome sondern auch ihre absolute Menge kennen lernen, man will wissen, wie viel Atome Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff etc. in einem Atome der Verbindung enthalten sind. Den letztern Zweck sucht man bei wissenschaftlichen Untersuchungen stets zu erstreben; dass man aber bis jetzt denselben noch nicht in allen Fällen zu erreichen im Stande ist, werden wir unten sehen. — Beide Zwecke lassen sich nicht wohl durch eine Operation erreichen, sondern die Erstrebung eines jeden erheischt einen besonderen Versuch.

Den Inbegriff der Methoden, welche uns die Kenntniss des relativen Verhältnisses der constituirenden Elemente verschaffen, kann man organische Elementaranalyse im engern Sinne nennen, die Gesammtheit der andern: Atomgewichtsbestimmung der organischen Körper.

Das Gelingen einer organischen Elementaranalyse ist von zwei Umständen abhängig: erstens von der Methode, zweitens von ihrer Ausführung. Diese erfordert Geduld, Umsicht und Geschick; wer damit nur einigermafsen begabt ist, wird sie in kurzer Zeit erlernen. Die Wahl der Methode hingegen ist bedingt durch die Kenntniss der Bestandtheile der Substanz, sie erleidet je nach den Eigenschaften und dem Aggregatzustande derselben gewisse Mo-

dificationen. Ehe wir demnach zur Besprechung der in den verschiedenen Fällen anzuwendenden Methoden übergehen können, müssen wir zuerst die Mittel kennen lernen, organische Substanzen auf die Art ihrer Bestandtheile zu prüfen.

I. Qualitative Prüfung der organischen Substanzen.

§. 139.

Es ist, um die richtige Wahl des analytischen Verfahrens treffen zu können, nicht nothwendig, dass man alle Elemente einer organischen Verbindung kennt, indem die Gegenwart oder Abwesenheit des Sauerstoffs z. B. kein Verfahren in irgend einer Weise ändert; über etwaigen Gehalt an Stickstoff, Schwefel, Phosphor, Chlor, Jod, Brom etc., sowie über Gegenwart und Natur von Metallen hingegen muss man unter allen Umständen volle Gewissheit haben. Man verschafft sich dieselbe in folgender Weise.

1. *Prüfung auf Stickstoff.*

Körper, welche einigermafsen viel Stickstoff enthaltem, verbreiten beim Verbrennen oder starken Erhitzen den bekanntem Geruch gesengter Haare oder Federn. Ist derselbe deutlich und unverkennbar, so ist jede weitere Prüfung überflüssig, im andern Falle nimmt man zu einem der folgenden Versuche seine Zuflucht.

a. Man mischt die Substanz mit gepulvertem kaustischen Kali oder mit Natronkalk (§. 40. 4.) und erhitzt die Mischung in einem Proberöhrchen. Im Falle die Substanz Stickstoff enthält, entweicht Ammoniak, durch Geruch, Reaction und Nebelbildung mit flüchtigen Säuren leicht zu erkennen. Sollte man durch diese Reactionen nicht völlige Gewissheit erlangen können, so wird jeder Zweifel beseitigt, wenn man eine etwas gröfsere Menge der Substanz in einem kurzen Rohre mit einem Ueberschuss von Natronkalk erhitzt, die Verbrennungsproducte in verdünnte Salzsäure leitet, diese im Wasserbade abdampft, den Rückstand mit ein wenig Wasser aufnimmt und die Lösung mit Platinchlorid und Alkohol versetzt. Entsteht auch nach längerem Stehen kein Niederschlag, so war die Substanz stickstofffrei.

b. *Lassaigne* hat in neuerer Zeit ein anderes Mittel vor-

geschlagen, welches sich darauf gründet, dass, wenn man Kalium mit einer stickstoffhaltigen organischen Substanz glüht, Cyankalium entsteht. Das Verfahren führt man am besten folgendermafsen aus.

Man erhitzt die fragliche Substanz mit einem Stückchen Kalium in einem kleinen Proberöhrchen, behandelt den Rückstand, nach völligem Verbrennen allen Kaliums, mit wenig Wasser (Vorsicht hierbei), versetzt die filtrirte Lösung mit Eisenoxyduloxydlösung, lässt ein wenig digeriren, und fügt dann Salzsäure im Ueberschuss hinzu. Eine entstehende blaue Färbung oder ein solcher Niederschlag giebt den Stickstoffgehalt zu erkennen.

Beide Methoden sind empfindlich. Die letztere gestattet weniger leicht eine Täuschung als die erstere.

2. *Prüfung auf Schwefel.*

a. Feste Substanzen mengt man innig mit etwas reiner Soda und Salpeter, bringt alsdann in einem Porzellantiegel Salpeter zum Schmelzen und trägt das Gemisch allmälig ein. Die erkaltete Masse löst man in Wasser und prüft die Lösung, nach vorhergegangenem Ansäuern mit Salzsäure, mit Baryt.

b. Flüssigkeiten behandelt man mit rauchender Salpetersäure oder mit einer Mischung von Salpetersäure und chlorsaurem Kali, anfangs in der Kälte, zuletzt unter Erwärmen, und prüft die erhaltene Lösung wie in a.

c. Statt der in a. und b. angeführten Methoden kann man auch und zwar häufig mit befriedigenderem Resultate die folgende anwenden. Man kocht die Substanz mit starker Kalilauge und verdampft sie damit bis fast zur Trockne. Den Rückstand nimmt man mit ein wenig Wasser auf, bringt die Lösung in den Kolben *A*, giefst durch die Trichterröhre *c* langsam verdünnte Salzsäure ein und beobachtet, ob der Papierstreifen *b*, welcher mit Bleizuckerlösung getränkt und dann mit ein Paar Tropfen kohlensauren Ammoniaks betupft ist, sich bräunt. Dass bei der beschriebenen Anordnung des Apparates der Kork den Kolben nicht luftdicht schliefsen dürfe, braucht kaum erwähnt zu werden.

Fig. 45.

d. Man schmilzt den zu prüfenden Körper mit Kalihydrat auf Silberblech. Ein entstehender schwarzer Fleck zeigt Schwefel mit grofser Empfindlichkeit an. (Mulder).

3. *Prüfung auf Phosphor.*

Man verfährt wie bei Schwefel sub a. und b. und prüft die erhaltene Lösung auf Phosphorsäure mittelst schwefelsaurer Magnesia oder mit Eisenchlorid unter Zusatz von essigsaurem Natron, vergl. qualit. Analyse. Hat man nach b. verfahren, so entfernt man zuerst den Ueberschuss der Salpetersäure gröfstentheils durch Verdampfen.

4. *Prüfung auf unorganische Substanzen.*

Man erhitzt einen Theil der Substanz auf einem Platinblech und beobachtet, ob ein Rückstand bleibt. Bei schwerverbrennlichen Substanzen beschleunigt man den Process, indem man die Stelle des Platinblechs, auf der die Substanz sich befindet, von unten durch die Löthrohrflamme zum heftigsten Glühen bringt. — Die Natur des Rückstandes erforscht man nach den gewöhnlichen Methoden.

Die Vorprüfungen sollten niemals unterlassen werden, indem man sonst die gröbsten Irrthümer machen kann. Man denke z. B. an das Taurin, für welches man früher die Formel $C_4 NH_7 O_{10}$ aufgestellt und in dem man jetzt einen so bedeutenden Schwefelgehalt gefunden hat. Vorprüfungen organischer Körper auf Chlor, Brom und Jod sind in der Regel nicht nöthig, weil sie in von der Natur gebotenen Körpern nicht vorkommen und weil man bei durch Einwirkung der Salzbilder künstlich erzeugten organischen Verbindungen von ihrer Gegenwart meistens auch ohne weitere Prüfung überzeugt sein kann. Will man sich übrigens durch eine qualitative Untersuchung vergewissern, so muss man dieselben Methoden befolgen, die wir bei der quantitativen Bestimmung beschreiben werden.

II. Organische Elementaranalyse im engern Sinne.

Es ist nicht unser Zweck, eine Geschichte der Entwicklung und Ausbildung der organischen Elementaranalyse zu geben, wir unterlassen es daher, sämmtliche in Vorschlag gebrachte Methoden anzuführen, und heben nur die heraus, die sich hinsichtlich

ihrer Einfachheit und Genauigkeit als vorzüglich und in allen Fällen ausreichend bewährt haben.

Da die Genauigkeit der Resultate von einer zweckmäfsigen Zurüstung des Apparates ebenso abhängig ist, als von der Ausführung selbst, so machen wir besonders darauf aufmerksam, dass auf beide Theile gleiche Sorgfalt verwendet werden muss, sowie, dass man von den angegebenen Regeln nicht ohne Nachtheil abweichen wird, indem dieselben die Früchte langer Erfahrung und unzähliger Versuche sind.

A. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff und Wasserstoff allein, oder aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff bestehen.

§. 140.

Das Princip des für diese Stoffe anzuwendenden, in seiner jetzigen Form zuerst von *Liebig* aufgestellten Verfahrens ist ein höchst einfaches. Man verbrennt die Substanz zu Kohlensäure und Wasser, trennt diese Producte, bestimmt sie ihrem Gewichte nach und berechnet aus der Kohlensäure den Kohlenstoff, aus dem Wasser den Wasserstoff der Substanz. Ist die Summe des Kohlenstoffs und des Wasserstoffs gleich dem Gewichte der verbrannten Substanz, so enthielt diese keinen Sauerstoff, ist sie geringer, so drückt die Differenz die Menge des letztern aus.

Das Verbrennen geschieht entweder durch Glühen der organischen Substanzen mit sauerstoffreichen Körpern, welche ihren Sauerstoff leicht abgeben (Kupferoxyd, chromsaures Bleioxyd etc.) oder es geschieht geradezu durch Sauerstoffgas, oder es geschieht endlich auf Kosten von gebundenem und freiem Sauerstoff zugleich.

a. Feste Körper*).

α. Leicht verbrennliche, nicht flüchtige (z. B. Zucker, Amylum, Weinsteinsäure, überhaupt bei weitem die meisten der festen organischen Körper).

---

*) Hinsichtlich der Fette, der wachsartigen Körper etc., die sich nicht pulvern lassen, siehe §. 145.

§. 141.

I. Apparat und Vorbereitungen zur Analyse.

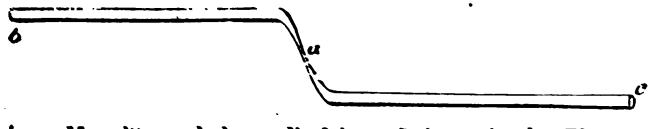
Im Folgenden finden sich, um Anfängern die Sache zu erleichtern, alle Gegenstände aufgezählt, die man haben muss, ehe man die Ausführung der Analyse beginnen kann.

1. Die Substanz. Sie muss möglichst fein zerrieben, vollkommen rein und vollkommen trocken sein. Das Trocknen derselben geschieht nach §. 14.

2. Ein Röhrchen zum Abwägen der Substanz. Ein kleines, 1½ bis 2 Zoll langes, einige Linien weites, vollkommen trocknes Glasröhrchen, dessen Gewicht man etwa auf 1 Centigramm genau kennen muss. Es wird bis zur Ausführung der Analyse zweckmäfsig zu der Substanz in den Trockenapparat gelegt.

3. Das Verbrennungsrohr. Man wählt eine etwa 3 Fufs lange Röhre von schwerschmelzbarem Glas (Kaliglas), welche ungefähr 0,4—0,5 Zoll Durchmesser im Lichten hat und schwach liniendick im Glase ist, erweicht sie in der Mitte vor der Glasbläserlampe, zieht sie in folgender Weise aus und zuletzt bei *a* von

Fig. 46.



einander. Man lässt alsdann die feinen Spitzen in der Flamme sich etwas verdicken, schmilzt zuletzt die scharfen Ränder bei *b* und *c* ein wenig rund und hat nunmehr zwei fertige Verbrennungsröhren. Man sehe darauf, dass der hintere Theil der Röhre so gestaltet sei, wie es Fig. 47., nicht aber so, wie es Fig. 48. zeigt, sowie dass

Fig. 47.

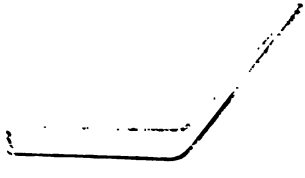
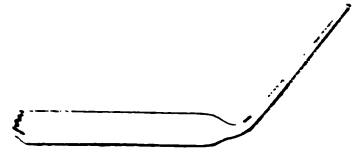


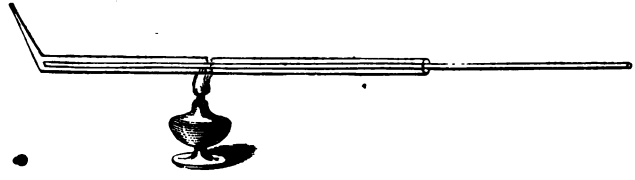
Fig. 48.



die Oeffnung beim Umschmelzen der Ränder ganz rund bleibe. Das zur Analyse bestimmte Verbrennungsrohr reinigt man mit einem an einem Draht befestigten Leinwand- oder Papierwischer

und trocknet es alsdann vollständig. Das Trocknen geschieht entweder, indem man das vorn mit Papier zugedrehte Rohr längere Zeit auf die Platte eines Stubenofens oder ein Sandbad legt, oder (wenn es schnell beendigt sein soll) indem man eine Glasröhre in das Verbrennungsrohr steckt, dieses durch Hin- und Herfahren über einer Weingeistlampe seiner ganzen Länge nach erhitzt und fortwährend die heifse Luft aussaugt (Fig. 49.). Die

Fig. 49.



ganz trockne Röhre verschliefst man luftdicht mit einem Kork und legt sie bis zum Gebrauch an einen warmen Ort.

4. Der Kaliapparat, ein jetzt überall im Handel zu beziehender, von *Liebig* erdachter Glasapparat von folgender Form (Fig. 50.). Derselbe wird mit einer klaren, von kohlensaurem Kali möglichst freien Kalilauge von 1,27 spec. Gew. (§. 40. 7.) so weit gefüllt, als es die Schattirung der Figur anzeigt. Das Füllen geschieht in der Art, dass man das Röhrenende *a* des Apparates (ja nicht das andere) in ein mit der Kalilauge gefülltes Gefäfs steckt und mit dem Mund mittelst eines durchbohrten Korkes (am sichertsen mit Hülfe einer Pipette) an dem Röhrenende *b* saugt (Fig. 51.). Die beiden Röhrenenden trocknet man alsdann mit gedrehten Papierstreifchen vollständig aus und wischt den Apparat aufsen mit einem reinen Tuche trocken ab.

Fig. 50.

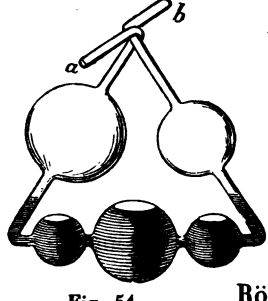
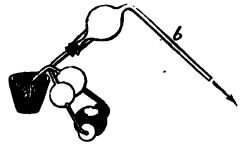


Fig. 51.



5. Die Chlorcalciumröhre, ein ebenfalls leicht im Handel zu habender Apparat von folgender Form (Fig. 52.). — Man füllt

Fig. 52.

dieselbe also: zuerst verschliefst man das in die Kugel mündende Ende *a* der Röhre *b a* locker mit ein wenig Baumwolle und zwar in der Art, dass die Baumwolle $\frac{1}{4}$—$\frac{1}{2}$ Zoll in die enge Röhre hineinragt. Man vollbringt dies, indem man einen ganz lockern Baumwollpfropfen in die Mündung *c* steckt und alsdann bei *b* plötzlich und heftig saugt. — Man füllt nunmehr die Kugel der Chlorcalciumröhre mit gröfseren Stückchen Chlorcalcium (§. 40. 8. b.), die Röhre *cd* mit kleineren mit grobem Pulver untermischten bis *e*, setzt einen lockern Baumwollenpfropf auf und verschliefst die Röhre mit einem Kork, in den ein Stückchen Glasröhre gepasst ist, schneidet den nicht eingedrehten Theil des Korkes weg, übersiegelt denselben und schmilzt die Kante des

Fig. 53.

Röhrchens *fg* (Fig. 53.) bei *g* ein wenig rund.

6. Ein Kautschukröhrchen. Man bereitet dasselbe, indem man ein parallelepipedisches, durch schwaches Auseinanderziehen etwas erwärmtes Stückchen einer Kautschukplatte über einen befeuchteten Glasstab spannt, die überragenden Ränder mit einer reinen Scheere auf einen Schnitt abschneidet, und die Schnittflächen an den etwa noch nicht vereinigten Stellen, ohne dieselben zu berühren, zusammendrückt. — Man legt alsdann über das erste Röhrchen ein zweites Stück Kautschuk und verfährt wie das erste Mal, indem man Sorge trägt, dass die Schnittflächen des innern und äufsern Röhrchens auf entgegengesetzte Seiten kommen. Ein solches doppeltes Rohr hält 50 und mehr Analysen aus. Man zieht es von dem Glasstab ab und trocknet es bei sehr gelinder Wärme. (Die Hitze des Wasserbades ist viel zu hoch.) Der Durchmesser des Röhrchens muss so weit sein, dass das Röhrenende *a* des Kaliapparates und das Röhrchen *fg* des Chlorcalciumrohres (Fig. 53.) ohne Mühe hineingeschoben werden können.

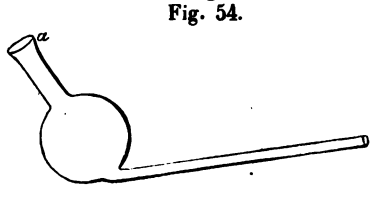
7. Seidenfäden. Man wähle eine starke gedrehte Seidenschnur, schneide davon 2 etwa 10 Zoll lange Stücke ab und versehe jedes an beiden Enden mit einem Knoten.

8. Korkstopfen. Man nehme einen weichen, glatten, von sichtbaren Poren möglichst freien Korkstopfen, der sich in die Oeffnung des Verbrennungsrohres mit einiger Mühe höchstens zu ein Drittheil eindrehen lässt und dieselbe vollkommen schliefst, bohre mit Geduld und Sorgfalt mittelst einer feinen runden Feile ein ganz glattes und rundes Loch durch seine Achse, in welches das Röhrenende *b a* des Chlorcalciumrohres ganz genau passt, und trockne alsdann den Kork im Wasserbade. — Es ist sehr zweckmäfsig, aufser dem zur Analyse zu verwendenden Kork einen zweiten in Reserve zu haben.

9. Mischungsmörser. Eine Reibschale von Porzellan, mehr breit als hoch, mit Ausguss. Sie sei innen nicht glasirt, ohne Vertiefungen und Sprünge. Man reinigt sie vor dem Gebrauche durch Ausspülen mit Wasser, stellt sie zum Trocknen an einen warmen Ort und lässt sie daselbst bis zum Gebrauche stehen.

10. Ein Saugrohr. Am besten von folgender Form (Fig 54.). In die Oeffnung *a* wird ein durchbohrter Kork gedreht, in dessen Oeffnung die Röhre *b* des Kaliapparates passt.

Fig. 54.

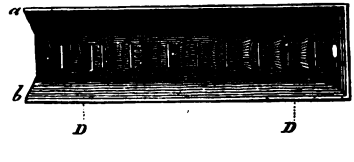


11. Eine an beiden Enden offene, etwa zwei Fufs lange Glasröhre, welche so weit ist, dass sie sich über den Schnabel des Verbrennungsrohres schieben lässt; dieselbe wird beim Gebrauch an ein Filtrirgestell (siehe Fig. 20.) angelehnt.

12. Ein Bogen Glanzpapier; derselbe ist an den Kanten zu beschneiden.

13. Ein *Liebig*'scher Verbrennungsofen von Eisenblech mit einem einfachen und einem doppelten Schirm. Derselbe hat die Form eines langen, oben und hinten offenen Kastens. — Fig. 55. zeigt denselben von oben gesehen. Er ist ungefähr 24 Zoll lang und 4 Zoll tief, und der Boden, welcher durch Ausschneiden von schmalen Streifen des Blechs in einen Rost verwandelt ist, hat

Fig. 55.



eine Breite von etwa 3 Zoll. Die Seitenwände sind etwas nach aufsen geneigt, so dass ihre Entfernung von einander oben etwa 5 Zoll beträgt. Zum Tragen des Verbrennungsrohres dienen aufrechtstehende Stücke von starkem Eisenblech, welche die Gestalt

Fig. 56.

D der Fig. 56. besitzen und auf dem Boden des Ofens in Zwischenräumen von etwa 2 Zoll festgenietet sind. Die Höhe derselben correspondirt genau mit der runden Oeffnung in der Vorderseite des Ofens (Fig. 56. A.) Diese Oeffnung sei so grofs, dass die Verbrennungsröhre mit Leichtigkeit hindurchgeschoben werden kann. Von den beiden Schirmen hat der eine die Form der Fig. 57., der andere die der

Fig. 57.

Fig. 56. A., wenn man sich an der obern Kante derselben einen umgebogenen Rand denkt. Ihre Ausschnitte seien so weit, dass die Röhre mit Leichtigkeit hineingelegt werden kann. — Den Verbrennungsofen stellt man zweckmäfsig auf zwei auf einer Holzunterlage ruhende Backsteine und giebt ihm eine etwas nach vorn geneigte Lage, indem man zwischen die Unterlagen ein Holz schiebt (siehe Fig. 60.). Die vorderen Rostöffnungen jedoch dürfen durch die Unterlage nicht verschlossen werden. Hat man gute Röhren, so bewirkt man die geneigte Lage des Ofens zweckmäfsiger, indem man ein Eisenstäbchen oder ein Ziegelstück zwischen den Ofen und den Backstein, auf dem er ruht, schiebt, in diesem Falle hat die Luft zu allen Rostöffnungen Zutritt; oder man stellt den Ofen geradezu auf einen Dreifufs.

14. Kupferoxyd. Mit dem nach §. 40. 1. bereiteten Kupferoxyd füllt man einen etwa 3 Unzen Wasser fassenden hessischen Tiegel fast voll, bedeckt ihn mit einem gehörig übergreifenden Deckel, erhitzt ihn zwischen ein Paar Kohlen zum ganz gelinden Glühen und sorgt, dass er bis zum Gebrauche gerade so weit abgekühlt ist, dass man ihn eben, aber kaum, mit der Hand anfassen kann. —

15. Eine Luftpumpe mit Chlorcalciumrohr, siehe Fig. 59. Wegen der Ausführung der Analysen ohne diesen Apparat vergl. §. 143. —

16. Heifser Sand. Derselbe wird entweder vom Sandbad genommen, oder er muss eigens zu diesem Behufe erhitzt werden. Seine Temperatur sei höher als 100°, aber nicht so hoch, dass ein hineingestecktes Papier gebräunt wird.

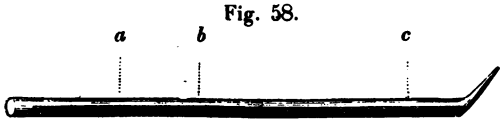
17. Eine Holzrinne zur Aufnahme des Sandes, siehe Fig. 59.

II. Ausführung der Analyse.

a. Man bestimmt zuerst das Gewicht des Kaliapparates, nachher das der Chlorcalciumröhre, bringt alsdann von der Substanz etwa 0,350 — 0,600 Grm. (bei sauerstoffreichen mehr, bei sauerstoffarmen weniger) in das nicht mehr warme Röhrchen, sorgt, dass an den Wänden des Röhrchens, wenigstens oben, keine Substanz hängt und wägt dasselbe mit seinem Inhalte genau. Da man das Gewicht des leeren Röhrchens beiläufig kennt, so ist man sicher gestellt, dass man nicht zu viel oder zu wenig Substanz darin hat. Man verschliefst es alsdann mit einem glatten Korke, den man zweckmäfsig mit einem Blättchen Stanniol unterlegt.

b. Man breitet auf einem reinen Tisch den Bogen Glanzpapier aus und stellt den noch ziemlich warmen Mischungsmörser darauf. Man spült alsdann die noch warme Verbrennungsröhre wie auch die Reibschale mit ein wenig des noch warmen Kupferoxyds aus (das so gebrauchte Kupferoxyd wird zurückgelegt) und füllt nunmehr die Verbrennungsröhre bis an den Strich *b* (Fig. 58.) mit Kupferoxyd an, und zwar direct aus dem Tiegel, indem man das Oxyd mit dem Rohre gleichsam schöpft. — Man giebt jetzt einen Theil des Kupferoxyds aus der Röhre in die Reibschale, schüttet die Substanz aus dem Röhrchen darauf, klopft dieses möglichst vollständig aus, und stellt es einstweilen an einen sichern Ort bei Seite, denn es muss noch zurückgewogen werden. Man mengt nun das im Mörser befindliche Kupferoxyd mit der Substanz durch fleifsiges Zusammenreiben (wobei heftiges Aufdrücken zu vermeiden ist) auf's innigste, schüttet dann fast den ganzen Rest des in die Röhre eingefüllten Kupferoxyds in die Reibschale, so dass nur eine 1 — 1½ Zoll betragende Lage in der Röhre bleibt, und mischt das hinzugekommene Oxyd mit dem ersterhaltenen Gemenge genau. Man nimmt jetzt den Pistill aus dem Mörser, nachdem man ihn rein abgeklopft hat, und füllt die Mischung in das Rohr, indem man sie mit diesem mit Hülfe einer drehenden Bewegung gewissermafsen schöpft. Den im Mörser bleibenden Rest schüttet man auf ein glattes Kartenblatt und von diesem in die Röhre. — Man giebt alsdann neuerdings eine kleine Portion Kupferoxyd in die Reibschale, reibt dieselbe damit aus, bringt es dann ebenfalls in die Röhre (wodurch diese etwa bis *a* angefüllt sein wird),

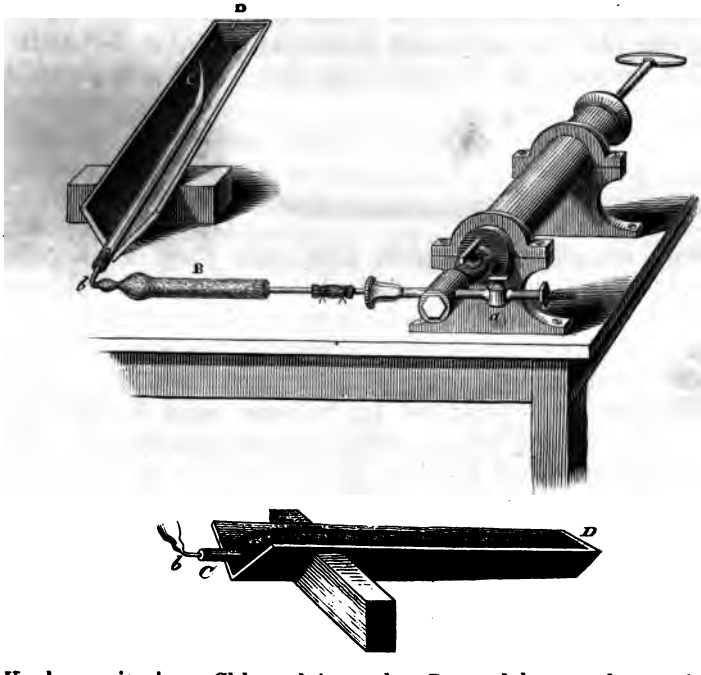
Fig. 58.



füllt dieselbe zuletzt mit reinem Kupferoxyd bis auf etwa $1\frac{1}{2}$ Zoll an und verschliefst sie einstweilen mit einem Korke. — Das Einfüllen des Gemisches in die Röhre nimmt man über dem Bogen Papier vor, damit, wenn etwa etwas verschüttet wird, dasselbe wieder in den Mörser gebracht werden kann.

c. Man klopft die gefüllte Röhre der Länge nach wiederholt auf einen Tisch auf, so dass der Schnabel der Röhre von Kupferoxyd völlig frei wird, und sich über der Mischung ein Kanal bildet, so wie dies die Schattirung in Fig. 58. anzeigt. Kann man seinen Zweck auf die angeführte Weise nicht erreichen (wie dies bei falscher Form des Schnabels häufig vorkommt), so stöfst man die Röhre mit ihrer Mündung einigemal gegen einen Tisch. — Man legt dieselbe alsdann in die Holzrinne *D* (Fig. 59.), verbindet sie mittelst eines

Fig. 59.

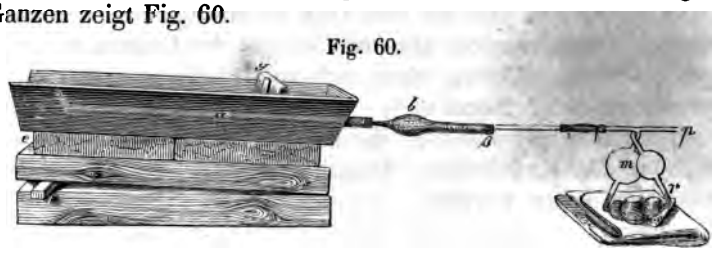


Korkes mit dem Chlorcalciumrohr *B*, welches andererseits mit einer Handluftpumpe in Verbindung steht, und umgiebt die Verbrennungsröhre ihrer ganzen Länge nach mit dem heifsen Sande. Man pumpt jetzt die Luft langsam aus (bei schnellem unvorsichtigem Ziehen pumpt man einen Theil der Mischung in die Chlorcal-

ciumröhre), lässt alsdann durch Oeffnen des Hahns *a* neue (beim Durchstreichen durch die Chlorcalciumröhre vollständig getrocknete) Luft eintreten, pumpt wieder aus und wiederholt dies 10 bis 12 mal. Man kann alsdann sicher sein, alle und jede Feuchtigkeit, die das Kupferoxyd beim Mischen angezogen haben könnte, aus der Röhre entfernt zu haben.

d. Man verbindet das Ende *b* der gewogenen Chlorcalciumröhre mittelst des getrockneten Korkes mit dem Verbrennungsrohre, legt dieses in den auf seiner Unterlage etwas nach vorn geneigt stehenden Verbrennungsofen, verbindet alsdann das Ende β des Chlorcalciumrohres mittelst des Kautschukröhrchens mit dem Ende *m* des Kaliapparates und schnürt die Seidenfäden fest. Man stemme beim Anziehen die Gelenke der Daumen gegen einander, sonst zertrümmert man, wenn einmal eine der Schnüre reifst, die ganze Vorrichtung. Den Kaliapparat stellt man zweckmäfsig auf ein zusammengelegtes Tuch. — Die Anordnung des Ganzen zeigt Fig. 60.

Fig. 60.



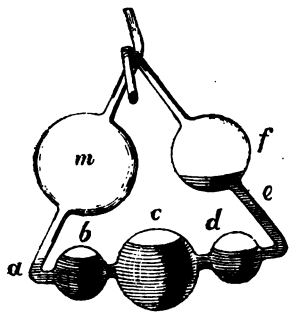
e. Es handelt sich jetzt darum, zu prüfen, ob der Apparat schliefst. Um dies zu erfahren, giebt man dem Käliapparat die Stellung, die er in Fig. 60. zeigt, d. h. man schiebt ein fingerdickes Stück Holz *s*, einen Kork od. dgl. unter die Kugel *r* des Apparates, so dass dieselbe höher zu liegen kommt, erwärmt alsdann die Kugel *m*, indem man ihr eine glühende Kohle nähert, bis eine Portion Luft aus dem Apparate ausgetrieben ist, nimmt dann das Holz *s* weg und lässt erkalten. Die Kalilauge steigt nunmehr in der Kugel *m* empor und füllt dieselbe mehr oder weniger an. Bleibt der Gleichgewichtszustand, den sie nach völligem Erkalten angenommen hat, einige Minuten hindurch derselbe, so kann man überzeugt sein, dass der Apparat schliefst; stellt sich hingegen die Lauge in beiden Schenkeln allmälig wieder

gleich hoch, so schliefst er nicht. (Man benutzt die Zeit zwischen beiden Beobachtungen zweckmäfsig zum Zurückwägen des Röhrchens, in dem man die Substanz abgewogen hatte.)

f. Man rückt die Verbrennungsröhre so zurecht, dass sie einen starken Zoll aus dem Ofen herausragt, hängt den einfachen Schirm zum Schutze des Korkes über den Vorderrand des Ofens und setzt den doppelten etwa zwei Zoll davon entfernt über die Röhre (siehe Fig. 60.), schiebt das Holz *s* wieder bei *r* unter den Kaliapparat und legt alsdann zuerst unter den durch den Schirm abgeschlossenen Theil der Röhre kleine, völlig glühende Kohlen, umgiebt allmälig diesen Theil ganz damit und lässt ihn in's Glühen kommen. Man setzt jetzt den Schirm einen Zoll zurück, legt neue Kohlen auf und fährt auf diese Weise fort, indem man immer erst dann weiter rückt, wenn der vor dem Schirm liegende Theil völlig glüht, bis an's Ende der Röhre. Man trägt Sorge, dass alle vor dem Schirm im Ofen liegenden Theile der Röhre stets im Glühen bleiben. Der aus dem Ofen herausragende Theil muss so heifs gehalten werden, dass man ihn mit den Fingern nur sehr kurze Zeit anfassen kann, ohne sich zu verbrennen. Die ganze Operation ist in der Regel in $^3/_4$ — 1 Stunde beendigt. Es ist ganz überflüssig und zweckwidrig, die Kohlen fortwährend durch Zuwehen von Luft anzufachen. Dasselbe geschieht nur zuletzt, wie wir sogleich sehen werden.

Im Kaliapparat wird die Lauge beim Erhitzen des vordern Theiles der Röhre allmälig aus der Kugel *m* verdrängt, lediglich durch die Ausdehnung der erhitzten Luft. Sobald man an das zum Nachspülen verwendete Kupferoxyd kommt, entwickelt sich ein wenig Kohlensäure und Wasserdampf, welche die im ganzen Apparat befindliche Luft vor sich hertreiben und veranlassen, dass dieselbe in grofsen Blasen durch den Kaliapparat geht. — Sowie man aber mit der Erhitzung zur eigentlichen Mischung gelangt, beginnt eine raschere Gasentwicklung. Die anfangs kommenden Blasen werden, indem der Kohlensäure noch Luft beigemengt ist, nur zum Theil, die später kommenden aber so vollständig absorbirt, dass nur manchmal noch eine Luftblase hindurchgeht. Man leitet den Verbrennungsprocess in der Weise, dass sich die Blasen in Zwischenräumen von $^1/_2$ — 1 Secunde folgen. Die normale Stellung der Kalilauge während der Operation erkennt man aus Fig. 61.

Fig. 61.



Man ersieht hieraus, dass eine bei *a* eintretende Luftblase erst in die Kugel *b*, dann von *b* nach *c*, und von *c* nach *d* gluckt, über die in *d* befindliche Lauge hinstreicht und endlich durch die die Oeffnung der Röhre *e* eben noch sperrende Lauge in *f* austritt.

g. Wenn die ganze Röhre mit glühenden Kohlen umgeben ist, und die Gasentwicklung nachgelassen hat, facht man, mit Hülfe eines Stückes Pappe, die Kohlen etwas an; und wenn auch jetzt keine Gasblasen mehr kommen, stellt man zuerst den Kaliapparat gerade, nimmt alsdann die Kohlen am hintersten Ende der Röhre weg und stellt den Schirm vor den Schnabel. Die hierdurch bewirkte Abkühlung einerseits, und das Absorbirtwerden der im Kaliapparat befindlichen Kohlensäure andererseits bewirken, dass die Lauge in demselben am Anfange langsam, sobald sie aber einmal in die Kugel *m* gekommen ist, schnell zurücksteigt. (Es ist hierbei, wenn man den Kaliapparat gerade gestellt hat, nicht die mindeste Gefahr des Zurücktretens in die Chlorcalciumröhre vorhanden.) Wenn sich die Kugel *m* etwa zur Hälfte mit Lauge gefüllt hat, kneipt man mittelst einer Drahtzange oder Scheere das Spitzchen des Schnabels der Verbrennungsröhre ab. Sobald dies geschehen, setzt sich die Lauge im Kaliapparat wieder in's Gleichgewicht. Man giebt demselben jetzt wieder seine ursprüngliche schiefe Stellung, steckt die (§. 141. I. sub 11.) erwähnte, an den Arm eines Filtrirgestells gelehnte Glasröhre über den Schnabel und saugt mittelst der Saugpipette langsam Luft aus, und zwar so lange, bis sich die zuletzt kommenden Blasen im Kaliapparate nicht mehr verkleinern. —

Die Analyse ist jetzt beendigt. — Man bindet den Kaliapparat los, dreht die Chlorcalciumröhre sammt dem Stopfen, welcher nicht angebrannt sein darf, aus der Röhre, nimmt alsdann auch diesen weg und stellt die Chlorcalciumröhre aufrecht (die Kugel nach oben) hin. Nach Verlauf einer halben Stunde wägt man den Kaliapparat und die Chlorcalciumröhre und schreitet alsdann zur Berechnung der Resultate. Dieselben fallen im Ganzen sehr befriedigend aus. Den **Kohlenstoff** erhält man fast ganz genau, jedoch eher etwas zu gering, etwa 0,1 Proc., als zu hoch. Es

kommen hier einige Fehlerquellen in Betracht, von denen jedoch keine das Resultat erheblich ändert, und die sich gegenseitig theilweise compensiren. Erstens wird durch die die Kalilauge während der Verbrennung und zuletzt beim Durchsaugen durchströmende Luft eine Spur Feuchtigkeit aus ersterer weggeführt. Dieser Fehler wird vermehrt, wenn die Gasentwicklung sehr rasch ist, in welchem Falle die Kalilauge sich erwärmt, sowie wenn Stickgas oder Sauerstoffgas durch den Kaliapparat streichen, vergl. §. 142. bb. und §. 146 a. Er lässt sich beseitigen, wenn man vor den Kaliapparat ein mitgewogenes Rohr mit festem Kalihydrat bringt. — Zweitens werden mit der zuletzt hindurchgesaugten Luft Spuren von Kohlensäure aus der Atmosphäre in den Kaliapparat hineingesaugt. Dieser Umstand lässt sich beseitigen, wenn man beim Durchsaugen den Schnabel der Röhre mit einem Kalirohr durch einen Kork verbindet. — Drittens wird bei an Wasser oder Wasserstoff sehr reichen Verbindungen das Gewicht des Kaliapparates dadurch nicht selten ein wenig vermehrt, dass die Kohlensäure im Chlorcalciumrohr nicht absolut getrocknet wird, ein Fehler, dem man dadurch vorbeugen könnte, dass man hinter das Chlorcalciumrohr eine Röhre mit Asbest bringt, der mit Schwefelsäurehydrat befeuchtet ist. Bei Annahme des alten Kohlenstoffäquivalentes = 76,437, sind endlich die Differenzen zwischen gefundenem und berechnetem Resultat gröfser, als sie bei Zugrundelegung des neuen = 75,00 sind. —

Den Wasserstoff erhält man in den meisten Fällen etwas zu hoch und zwar durchschnittlich um 0,1 bis 0,15 Proc., was hauptsächlich daher rührt, dass zuletzt mit der Luft ein wenig Feuchtigkeit in das Chlorcalciumrohr gesaugt wird, eine Sache, der durch ein beim Durchsaugen aufgesetztes Kalirohr vorgebeugt werden kann. Bei Annahme des alten Kohlenstoffatoms fällt die Differenz zwischen gefundenem und berechnetem Resultat gröfser aus, daher man früher annahm, man erhalte etwa 0,2 Proc. Wasserstoff zu viel. — Ich bemerke ausdrücklich, dass es bei weitem in den meisten Fällen höchst überflüssig ist, zur Vermeidung dieser Fehlerquellen das Verfahren complicirter zu machen, zumal man ihren Einfluss auf die Resultate durch unzählige Versuche kennt.

β. Schwer verbrennliche, nichtflüchtige Körper, z. B. manche harzartige und extractive Körper, Steinkohle etc.

§. 142.

Wenn man dieselben nach der in α. angegebenen Methode behandelt, so bleiben leicht kleine Theile abgeschiedenen Kohlenstoffs unverbrannt. Um dies zu verhüten, wendet man eine der folgenden Methoden an, von denen die erste ganz besonders empfehlenswerth ist.

aa. Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd.

Von den §. 141. genannten Gegenständen braucht man 1 — 13., 14 — 17. nicht. Dagegen hat man chromsaures Blei (40. 2.) nöthig. Man erhitzt eine zur Füllung der Röhre, welche man ziemlich eng wählen kann, mehr als hinreichende Menge in einer Platin- oder Porzellanschale über der Berzelius'schen Lampe bis zum Braunwerden und sorgt, dass dasselbe bis zum Gebrauch auf etwa 100° oder auch noch weiter abgekühlt ist. — Das Verfahren ist dem in §. 141. genannten vollkommen gleich, mit der einzigen Ausnahme, dass man die Röhre nicht auspumpt. Diese Operation ist nämlich bei Anwendung von chromsaurem Blei völlig überflüssig, da dieses nicht hygroskopisch ist wie das Kupferoxyd. —

bb. Verbrennung mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali.

Man bedarf hierzu aller der in §. 141. genannten Gegenstände und aufserdem einer kleinen Menge chlorsauren Kali's. Um es von Wasser zu befreien, erhitzt man dasselbe, bis es eben schmilzt, zerreibt es nach dem Erkalten zu grobem Pulver und bewahrt es an einem warmen Ort bis zum Gebrauche auf. —

Das Verfahren ist dasselbe wie in §. 141., mit dem Unterschiede, dass man die Schicht Kupferoxyd im hintersten Theil der Röhre etwas grofs macht und durch Umschütteln mit etwa 10 — 12 Gran chlorsauren Kali's mischt. — Wenn man beim Erhitzen sich der Stelle nähert, an der diese Mischung liegt, so muss man beim Auflegen der Kohlen aufserordentlich vorsichtig sein, so dass sich das chlorsaure Kali nur ganz allmälig zersetzt; im andern Falle wird durch den zu heftigen Gasstrom ein Theilchen der Kalilauge herausgeworfen und die Analyse ist verloren.

Bei Anwendung der sub bb. beschriebenen Methode kommt zu den in §. 141. beschriebenen Fehlerquellen eine weitere hinzu, auf welche Mulder zuerst aufmerksam gemacht hat. Es wird nämlich die Kalilauge beim Durchstreichen des Sauerstoffs mit diesem gesättigt, wodurch ihr Gewicht zunimmt; andererseits führt aber auch das überschüssige Sauerstoffgas etwas Wasser aus der Kalilauge mit sich fort. Diese Fehler compensiren sich nicht so vollständig, dass man sie bei Versuchen, bei denen es auf höchste Genauigkeit ankommt, vernachlässigen könnte. Mulder hat vorgeschlagen, die Lauge im Kaliapparat vor dem Wägen mit Sauerstoffgas zu sättigen und die Ausgangsröhre des Apparats mit einer kleinen, mitzuwägenden, mit Kalihydrat gefüllten Röhre zu verbinden, vergl. hierzu Versuch No. 68.

γ. Flüchtige Körper, oder solche, die bei 100° eine Veränderung erleiden, z. b. Wasser verlieren.

§. 143.

Würde man mit denselben so verfahren, wie §. 141. angegeben, so entwiche bei dem Mischen mit warmem Kupferoxyd und beim Auspumpen der mit heifsem Sand umgebenen Röhre ein Theil der Substanz oder des Wassers, und die Resultate könnten somit unmöglich genau werden. Würde man hingegen auf dieselbe Art kalt mischen, so zöge die Mischung eine erhebliche Menge Wasser an.

Man verfährt daher auf eine der folgenden Arten.

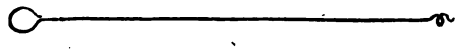
aa. Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd.

Man verfährt wie in §. 142. aa. Das erhitzte chromsaure Blei bringt man noch warm in ein trocknes, weites Glasrohr, verschliefst dieses, lässt erkalten und verfährt alsdann wie in §. 141., mit der Ausnahme, dass man die Reibschale erkalten lässt, ehe man mischt. — Man hat nicht zu fürchten, dass die Mischung Wasser anziehe, es müsste denn sein, dass man mit einer sehr hygroskopischen Substanz zu thun hätte.

bb. Verbrennung mit Kupferoxyd.

Man verfährt im Allgemeinen wie in §. 141. Nur das Mischen geschieht in anderer Weise. Man bedarf dazu eines Kupferdrahtes, den man an einem Ende in der Art biegt, dass er das erste Gewinde eines Korkziehers hat (Fig. 62.), und eines an einem

Fig. 62.



Ende zugeschmolzenen, etwa 2 Fufs langen Glasrohres, welches so weit ist, dass das Verbrennungsrohr gerade hineingeschoben werden kann. In ersteres bringt man das frisch ausgeglühte, noch heifse Kupferoxyd, verschliefst das Rohr luftdicht mit einem (zweckmäfsig mit Stanniol unterlegten) Korkstopfen und lässt es darin erkalten. Das Mischen geschieht nunmehr in folgender Weise. Nachdem man das eben erkaltete Verbrennungsrohr mit ein wenig Kupferoxyd ausgespült hat, füllt man es 6 — 8 Zoll weit mit demselben, indem man das Verbrennungsrohr in das weitere, das Oxyd enthaltende Rohr einschiebt, dagegen dreht und ein wenig klopft. Man verschliefst das weitere Rohr wieder, schüttet die Substanz in das Verbrennungsrohr, dreht den Draht in den Inhalt desselben bis auf etwa 2 Zoll vom Schnabel und mischt das über seiner Spitze befindliche Kupferoxyd mit der Substanz durch wiederholtes Hin- und Herfahren schnell, aber innig. Man füllt nun auf die eben bezeichnete Art das Rohr zu $^2/_3$ mit Kupferoxyd an, mengt das zuvor Gemischte mit Hülfe des Drahts mit dem hinzugekommenen Oxyd, füllt dann das letzte Drittheil der Röhre mit Kupferoxyd wie gewöhnlich an und schreitet, ohne zuvor auszupumpen, zur Verbrennung nach §. 141. — Der Zweck dieser Art des Mischens ist der, dass man das Kupferoxyd so wenig wie möglich mit Luft in Berührung bringt, wodurch man die Anziehung von Wasser verhindert. Dass dieser Zweck nur erreicht wird, wenn man die Operation schnell und gewandt vollführt, liegt auf der Hand. — (Viele Chemiker, z. B. Mitscherlich, Bunsen mischen bei allen festen Substanzen auf diese Art.) Hat man mit Körpern zu thun, die sich ohne Zersetzung verflüchtigen, wie z. B. Campher, so kann man sie auch in Stückchen zwischen das Kupferoxyd werfen.

b. Flüssige Körper.

α. Flüchtige (z. B. ätherische Oele, Alkohol etc.).

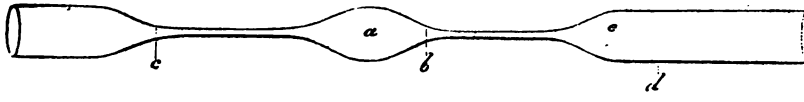
§. 144.

Zu ihrer Analyse bedarf man der sämmtlichen in §. 141. angeführten Gegenstände mit Ausnahme der zum Abwägen, Mischen und Auspumpen dienenden. Dafür hat man erstens ein Rohr zur

Aufnahme des Kupferoxyds nöthig, wie in §. 143. bb., und ferner kleine Glaskugeln zur Aufnahme der zu verbrennenden Flüssigkeit. Diese Kugeln verfertigt man in folgender Art:

Man zieht eine stark federkieldicke Glasröhre von leicht schmelzbarem Glas mit mäfsig dicken Wänden, in der Art aus, wie es Fig. 63. zeigt (die Enden denke man sich jedes einen Fufs

Fig. 63.



länger), schmilzt die Röhre bei *b* ab, bläst den verdickten Theil, wenn nöthig, ein wenig auf und schneidet alsdann bei *c* ab. Auf diese Art macht man sich 2 — 3 Kugeln von der Gestalt, wie sie

Fig. 64.

Fig. 64. zeigt. — Dass das Ende der Glasröhre beim Aufblasen noch lang sei, ist deswegen nothwendig, weil sonst die Kugeln innen feucht werden. —. Man wägt von diesen Kugeln zwei zuerst leer, füllt sie alsdann mit Flüssigkeit, schmilzt sie zu und wägt wieder. Das Füllen vollbringt man, indem man das Kügelchen über der Lampe ein wenig erwärmt und alsdann seine Spitze in die zu untersuchende Flüssigkeit taucht. Beim Erkalten tritt ein Theil derselben hinein. Ist nun die Flüssigkeit sehr flüchtiger Natur, so verwandelt sich die in das noch warme Kügelchen eindringende Portion in Dampf, welcher die Flüssigkeit wieder hinaustreibt; sobald sich aber der Dampf verdichtet, füllt sich die Kugel jetzt um so vollständiger an. — Ist die Flüssigkeit minder flüchtig, so dringt zuerst nur ein wenig ein. Man erhitzt die Kugel neuerdings, so dass der eingedrungene Tropfen in Dampf verwandelt wird, und steckt jetzt die Spitze wiederum in die Flüssigkeit. Bei dem Abkühlen füllt sich alsdann die Kugel völlig an. Man bewirkt jetzt durch eine schnellende Bewegung, dass die in dem Halse des Kugelröhrchens etwa befindliche Flüssigkeit vollständig herausgeworfen wird, und schmilzt alsdann die Spitze zu. — Die Beschickung der Röhre geschieht in der Weise, dass man aus dem weitern Rohre zuerst eine 2 Zoll lange Schicht Kupferoxyd in das Verbrennungsrohr bringt. Alsdann versieht man eins der gefüllten Kügelchen in der Mitte des Halses mit einem feinen Feilstriche, bricht die Spitze rasch ab und lässt Kugel und Spitze in die Röhre fallen. Man bringt nun eine 2 — 3 Zoll hohe Schicht Kupferoxyd, als-

dann in gleicher Art die zweite Kugel hinein, füllt endlich das Rohr mit Kupferoxyd fast voll, klopft auf und schreitet zur Verbrennung. (Es ist zweckmäfsig, in die vordere Hälfte des Rohres etwas gröberes, aus kleinen Stückchen bestehendes Kupferoxyd (vergl. §. 40. 1.) zu bringen, so dass die Gase ungehindert passiren können, auch wenn nur ein enger Kanal vorhanden; denn ist derselbe weit, so streicht leicht etwas Dampf unverbrannt durch die Röhre). —

Die Ausführung der Verbrennung erfordert bei sehr flüchtigen Körpern viele Aufmerksamkeit und macht einige Modificationen nöthig. Zuerst erhitzt man die kleinere, durch einen Schirm geschiedene vordere Hälfte der Röhre zum Glühen (bei sehr flüchtigen Substanzen bringt man statt eines Schirmes zwei an), legt dann eine glühende Kohle hinter die Röhre, damit der Schnabel heifs werde, und sich kein Dampf darin verdichten kann, und nähert alsdann der ersten Kugel eine glühende Kohle. Man bewirkt dadurch ein Ausfliefsen und Verdampfen des Inhalts. Der Dampf streicht über das Kupferoxyd, verbrennt und somit beginnt die Gasentwicklung. Durch sehr allmäliges Erwärmen der ersten, dann der zweiten Kugel erhält man sie im Gange und zwar zweckmäfsiger in etwas zu langsamem, als zu schnellem. — Erhitzt man nicht allmälig, sondern plötzlich, so wird die Kalilauge ohne Weiteres aus dem Apparat geschleudert. — Zuletzt umgiebt man die ganze Röhre mit Kohlen und verfährt wie gewöhnlich. — Schmeckt die durchgesaugte Luft nach dem verbrannten Körper, so war die Verbrennung unvollständig.

β. Flüssige, nichtflüchtige Körper (fette Oele).

§. 145.

Zu ihrer Verbrennung wendet man stets entweder chromsaures Bleioxyd oder Kupferoxyd und chlorsaures Kali an und verfährt überhaupt nach §. 142. — Die Substanz wägt man in einem kleinen Röhrchen ab und verfährt beim Mischen also: Zuerst bringt man in die Röhre eine 2 Zoll lange Lage Kupferoxyd mit chlorsaurem Kali, oder aber chromsaures Blei, alsdann wirft man das Röhrchen mit der Substanz hinein und lässt das Oel in die Röhre vollständig ausfliefsen. Durch geeignetes Neigen bewirkt man, dass es in der Röhre herumfliefse, und zwar in der Art, dass das erste $\frac{1}{3}$ bis $\frac{1}{4}$ der Röhre rein bleibt und ebenso die obere für den Kanal bestimmte Seite derselben. Man füllt sie

alsdann mit — in einer Röhre erkaltetem — Kupferoxyd oder chromsauren Bleioxyd fast voll, trägt Sorge, dass das Röhrchen mit diesen Verbrennungsmitteln völlig angefüllt werde, legt zwischen heifsen Sand, damit das hierdurch dünnflüssig werdende Oel vollständig von dem Verbrennungsmittel aufgesaugt werde, pumpt, wenn nöthig, aus und schreitet zur Verbrennung. Es ist zweckmäfsig, eine ziemlich lange Röhre zu nehmen. Chromsaures Bleioxyd ist in der Regel vorzuziehen Bei seiner Anwendung giebt man zuletzt vorsichtig ganz starke Hitze, so dass der Inhalt der Röhre schmilzt. Hat man feste Fette, oder wachsartige Körper, die sich nicht pulvern und demzufolge nicht auf die gewöhnliche Art mischen lassen, so verfährt man in ähnlicher Weise, wie bei fetten Oelen. Zum Abwägen bringt man dieselben in einen kleinen gewogenen Glasnachen, welchen man aus einer der Länge nach gespaltenen Röhre darstellt, schmilzt sie darin, wägt wieder und lässt diesen dann in die 2 Zoll weit mit chromsaurem Blei oder (mit chlorsaurem Kali gemischtem) Kupferoxyd gefüllte Röhre gleiten. Man bringt alsdann die Substanz zum Schmelzen, verbreitet sie ebenso wie die Oele in der Röhre und verfährt im Uebrigen überhaupt, wie bei diesen angegeben.

B. Analyse von Verbindungen, die aus Kohlenstoff, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff bestehen.

§. 146.

Das Princip des bei solchen Verbindungen einzuschlagenden Verfahrens ist im Allgemeinen folgendes: Man bestimmt in *einer* Portion der Substanz den Kohlenstoff als Kohlensäure, den Wasserstoff als Wasser, — in einer *zweiten* den Stickstoff im gasförmigen Zustande oder als Platinsalmiak, und findet den Sauerstoff aus dem Verlust.

Da die Gegenwart des Stickstoffs auf die Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs einen Einfluss ausübt, so haben wir in diesem Abschnitte nicht allein die Methode der Stickstoffbestimmung, sondern auch die Abänderungen zu betrachten, welche durch die Gegenwart des Stickstoffs bei der Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs nöthig werden.

a. Bestimmung des Kohlenstoffs und Wasserstoffs in stickstoffhaltigen Körpern.

Glüht man stickstoffhaltige Substanzen mit Kupferoxyd oder

chromsaurem Bleioxyd, so entweicht mit der Kohlensäure und dem Wasserdampf ein Theil des Stickstoffs als Gas, ein anderer verwandelt sich in Stickoxydgas, welches von der im Apparate befindlichen Luft ganz oder theilweise in salpetrige Säure übergeführt wird. Würde man demnach bei stickstoffhaltigen Substanzen die oben (§. 141. etc.) beschriebenen Verfahrungsweisen ohne Weiteres beibehalten, so bekäme man einen zu hohen Gehalt an Kohlenstoff, indem im Kaliapparat nicht allein die Kohlensäure, sondern auch die gebildete salpetrige Säure und ein Theil des Stickoxyds (welches sich mit Kali nur langsam in salpetrige Säure und Stickoxydul umsetzt) zurückgehalten würde. Man vermeidet diesen Uebelstand, indem man eine um 5 — 6 Zoll längere Verbrennungsröhre anwendet, dieselbe wie gewöhnlich füllt und alsdann eine 4 — 5 Zoll lange, lockere Schicht blanker und feiner Kupferdrehspäne (§. 40. 6.) hineinbringt. Bei der Verbrennung erhitzt man dieselben zuerst zum Glühen und erhält sie darin während der ganzen Operation. In allen übrigen Stücken bleiben sich die oben beschriebenen Methoden gleich. — Die Wirkung des Kupfers beruht darauf, dass es im glühenden Zustande alle Oxydationsstufen des Stickstoffs zerlegt in Sauerstoff, mit dem es sich zu Oxyd verbindet, und in reines Stickgas. — Da diese Wirkung nur von ganz glühendem Kupfer ausgeübt wird, so hat man Sorge zu tragen, dass der vordere Theil der Röhre immer gehörig im Glühen bleibe.

b. Bestimmung des Stickstoffs in organischen Verbindungen.

Zur Bestimmung des Stickstoffs sind, wie oben bereits angedeutet, zwei wesentlich verschiedene Methoden im Gebrauch. Nach der einen wird der Stickstoff im reinen Zustande abgeschieden, und sein Volum gemessen, — nach der andern wird er in Ammoniak verwandelt, und dieses als Platinsalmiak bestimmt.

α. Bestimmung des Stickstoffs aus dem Volum.

Die vielen Methoden, welche zur Erreichung des in Rede stehenden Zweckes in Vorschlag gekommen sind, lassen sich alle unter zwei Rubriken zusammenfassen. Die einen bezwecken das Auffangen der ganzen in einer gewogenen Portion der Substanz enthaltenen Stickstoffmenge, — die anderen bestimmen blofs das relative Verhältniss zwischen dem entwickelten Kohlensäure- und Stickgas und lassen aus diesem die Menge des Stickstoffs berechnen, wozu also unter allen Umständen erfordert wird, dass man zuvor die Menge des Kohlenstoffs in der Substanz kenne. — Die

auf das erstere Princip gegründeten Methoden nennt man *quantitative*, die anderen *qualitative*. Ich hebe von beiden Arten je eine heraus, und zwar diejenigen, die sich am leichtesten ausführen lassen und die genauesten Resultate liefern.

aa. Qualitative Stickstoffbestimmung aus dem Volum, nach *Liebig*.

§. 147.

Dieselbe ist nur bei Substanzen anwendbar, die keine zu geringe Menge Stickstoff im Verhältniss zu ihrem Gehalt an Kohlenstoff enthalten. Das Nähere siehe am Ende dieses Paragraphen.

Zu ihrer Ausführung sind folgende Gegenstände erforderlich:

1. 6 — 8 etwa 1 Fufs lange, 6 Linien im Durchmesser haltende, genau graduirte Röhren von starkem Glas.

2. Ein hoher, oben erweiterter Cylinder von starkem Glas, siehe unten Fig. 66.

3. Eine Pipette, deren untere Mündung aufwärts gebogen ist, siehe unten Fig. 66.

4. Quecksilber, und zwar eine zum Anfüllen des Glascylinders mehr als hinreichende Menge.

5. Eine Quecksilberwanne.

6. Kalilauge.

7. Ein 2 Fufs langes, hinten rund zugeschmolzenes Verbrennungsrohr nebst Gasleitungsröhre (siehe unten Fig. 65.), ferner ein langer Verbrennungsofen.

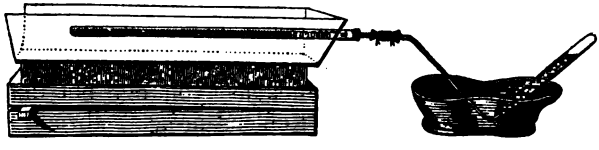
8. Kupferoxyd, welches nicht frisch ausgeglüht zu sein braucht.

9. Kupferdrehspäne.

Man bringt in den hintern Theil des Verbrennungsrohres eine zwei Zoll lange Schicht Kupferoxyd, mischt alsdann etwa 0,500 Grm. der höchst fein gepulverten Substanz, deren Gewicht man nicht genauer zu kennen braucht, auf's innigste mit einer die Röhre etwa zur Hälfte anfüllenden Menge Kupferoxyd, giebt die Mischung in die Röhre, bringt eine Schicht reines Oxyd darüber und füllt endlich den noch leeren Theil derselben mit Kupferdrehspänen an, so dass wenigstens ein 5 Zoll langes Stück mit

solchen erfüllt ist. — Man verbindet die beschickte Röhre mit dem Gasleitungsrohr, legt sie in den Verbrennungsofen und umgiebt zuerst den vordern Theil mit glühenden Kohlen, dann schreitet man mit dem Erhitzen zur Mischung vor. Wenn etwa ¼ derselben zerlegt, und somit durch die entstandenen Verbrennungsproducte die atmosphärische Luft fast vollständig aus der Röhre getrieben ist, stürzt man über den Ausgang des unter Quecksilber mündenden Gasleitungsrohres eine von den mit Quecksilber ganz *) gefüllten graduirten Röhren, lässt dieselbe sich zu ¾ mit Gas füllen, hebt sie dann heraus, so dass der Rest des Quecksilbers ausfliefst und schaut der Länge nach durch dieselbe. Ist nicht die geringste rothe Färbung des Gasinhaltes zu bemerken, so kann man sicher sein, dass den Gasen kein Stickoxydgas beigemengt war. Nach dieser Probe füllt man nun eine von den graduirten Röhren nach der andern (Fig. 65.), indem

Fig. 65.



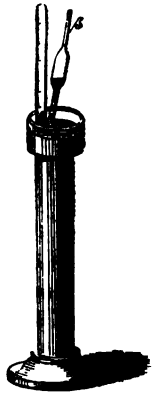
man die Erhitzung langsam und gleichmäfsig fortführt. Man muss zu dieser Arbeit entweder einen Apparat haben, der das gleichzeitige Aufstellen von 6 — 8 Röhren gestattet **), oder man muss sich von einem Gehülfen die gefüllten Röhren einstweilen halten lassen. Man merke sich, welche Röhre die erste, zweite, dritte u. s. w. bei der Füllung war. —

Wenn sämmtliche Röhren gefüllt sind, bestimmt man das darin enthaltene Gasgemenge in einer nach der andern auf fol-

*) Um eine Röhre mit Quecksilber so zu füllen, dass keine Luftblasen darin bleiben, füllt man sie erst fast voll, verschliefst sie mit dem Finger und dreht um, indem man Sorge trägt, dass sich die kleinen, an den Wänden haftenden Luftblasen allmälig alle mit der grofsen vereinigen. Man dreht die Röhre alsdann wieder herum und füllt sie langsam mit Quecksilber voll.

**) Ein solcher ist beschrieben und abgebildet in „das chem. Laboratorium zu Giefsen" von J. P. Hofmann. Heidelberg 1842.

Fig. 66.



gende Art. Man taucht zuerst die Röhre einige Zeit in den mit Quecksilber gefüllten Cylinder (siehe Fig. 66.) ganz ein, damit ihre Temperatur gleichförmig und mit der des Quecksilbers übereinstimmend werde, hebt sie alsdann so weit heraus, dass das Quecksilber innen und aufsen in gleichem Niveau steht, liest ab (§. 12.) und bemerkt das Volum. — Man lässt alsdann eine kleine Quantität Kalilauge aus der damit fast ganz angefüllten Pipette β. in die Röhre treten, indem man vorsichtig in jene bläst, befördert die Absorption der Kohlensäure, indem man, nach Entfernung der Pipette, die festgefasste Röhre in der Weise im Quecksilber auf- und abbewegt, dass man ihre Mündung an eine Seite des Cylinders fest anlegt, taucht zuletzt die Röhre wieder ganz unter, bringt alsdann wie oben das Quecksilber innen und aufsen in's Niveau und liest ab. — (Den Druck, den die kleine Flüssigkeitssäule der Kalilauge ausübt, kann man ohne Weiteres vernachlässigen.) Wenn man die bei der zweiten Messung gefundene Zahl (das Stickgas) von der bei der ersten notirten (dem Stickgas + dem Kohlensäuregas) abzieht, so bekommt man das Volum der Kohlensäure. — Wenn man auf diese Art den Inhalt der einen Röhre bestimmt hat, reinigt man das Quecksilber durch Waschen mit ein wenig salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser und Fliefspapier und geht zur zweiten Röhre über. — Man findet in der Regel, dass die Resultate der einzelnen Röhren ziemlich nahe übereinstimmen; in manchen Fällen jedoch, wenn nämlich die stickstoffhaltige Substanz vor der völligen Verbrennung in verschieden flüchtige Zersetzungsproducte zerfällt, erhält man bei den einzelnen Röhren nicht unbedeutende Differenzen. Unter allen Umständen nimmt man das arithmetische Mittel als das richtige Resultat an, und es ist für um so zuverlässiger zu betrachten, je weniger die Resultate der einzelnen Röhren von demselben abweichen. — Zeigen jedoch die ersteren Röhren einen auffallend gröfsern Stickstoffgehalt, als die späteren, so ist anzunehmen, dass die Luft noch nicht vollständig ausgetrieben war, und man nimmt in dem Fall dieselben nicht mit in Rechnung.

Das relative Verhältniss der Kohlensäure zum Stickgas drückt unmittelbar und ohne weitere Rechnung das Verhältniss der Aequivalente des Kohlenstoffs zu denen des Stickstoffs aus, denn

1 Aeq. Kohlenstoff verbrennt ja in 2 Aeq. Sauerstoff ohne dessen Volum zu verändern und liefert demnach 2 Volumina Kohlensäure, — ein Aeq. Stickstoff liefert aber ebenfalls 2 Volumina (also die gleiche Anzahl) Stickgas.

Gesetzt, wir hätten das Verhältniss der Kohlensäure zum Stickgas gefunden, wie 4 : 1, so enthält die Verbindung auf 4 Aeq. Kohlenstoff = 4 X 75 = 300, 1 Aeq. Stickstoff = 175. Hätten wir demnach in 100 Theilen 26 Theile Kohlenstoff gefunden, so enthielte die Verbindung 15,17 Stickstoff, denn 300 : 175 = 26 : x; x = 15,17.

Die eben besprochene Stickstoffbestimmung hat, weil die Luft nicht vollständig aus der Röhre entfernt wird, eine unvermeidliche Fehlerquelle, welche veranlasst, dass der Stickstoffgehalt immer ein wenig zu hoch ausfällt. Dieser Fehler lässt jedoch über das richtige Verhältniss nicht in Zweifel, wenn die Stickstoffmenge bedeutend ist; so sieht man auf der Stelle, wenn man gefunden hat 1 : 4,1, dass das wahre Verhältniss 1 : 4 ist. Bei verhältnissmäfsig geringem Stickstoffgehalt jedoch werden die Resultate durch diesen Fehler trüglich, und die Erfahrung hat gezeigt, dass die Methode sich bei Substanzen nicht mehr anwenden lässt, die weniger als 1 Aeq. Stickstoff auf 8 Aeq. Kohlenstoff enthalten.

bb. Quantitative Stickstoffbestimmung aus dem Volum, nach *Dumas*.

§. 148.

Dieselbe ist bei allen organischen Stickstoffverbindungen, wie auch bei salpetersauren Salzen anwendbar. — Zu ihrer Ausführung ist, aufser den §. 147. sub 4. — 9. angeführten Gegenständen und den §. 141. genannten zum Abwägen und Mischen dienenden, ein graduirter Glascylinder von etwa 200 Cubikcentimeter Inhalt erforderlich, der unten durch eine mattgeschliffene Glasplatte verschlossen werden kann; ferner ein Barometer und ein Thermometer.

Man bringt in die etwa 28 Zoll lange, hinten rund zugeschmolzene Röhre eine 5 — 6 Zoll lange Schicht trocknes doppelt kohlensaures Natron, darauf eine 1½ Zoll lange Schicht Kupferoxyd, dann das höchst innige Gemenge der gewogenen Substanz (0,300 — 0,600 Grm., oder bei stickstoffarmen Substanzen mehr) mit Kupferoxyd, sodann das zum Nachspülen verwendete und eine Schicht reines Oxyd, und endlich eine etwa 5 Zoll

lange Lage Kupferdrehspäne. Die Röhre verbindet man sodann mit dem Gasleitungsrohr *a* (Fig. 67.), legt sie in den Verbrennungsofen und erhitzt allmälig, während man die Hitze durch einen Schirm von allen anderen Theilen der Röhre abhält, das hinterste Ende (etwa 2 Zoll) derselben zum Glühen. Das doppelt kohlensaure Natron wird hierdurch zerlegt, die entweichende Kohlensäure treibt die in der Röhre befindliche Luft vor sich her und entfernt sie aus der Röhre. Wenn die Gasentwicklung eine Zeit lang im Gange ist, taucht man das Ende der Gasentwicklungsröhre unter Quecksilber, stürzt einen mit Kalilauge gefüllten Probecylinder darüber und rückt mit den glühenden Kohlen ein wenig vor. Werden die kommenden Gasblasen vollständig absorbirt, so ist alle Luft ausgetrieben, und man schreitet zur eigentlichen Verbrennung; im andern Falle muss man das Entwickeln von Kohlensäure noch so lange fortsetzen, bis der genannte Punkt erreicht ist. — Man lässt alsdann das Gas in den graduirten Cylinder treten, welcher zu $\frac{2}{3}$ mit Quecksilber, zu $\frac{1}{3}$ mit starker Kalilauge angefüllt und in die Quecksilberwanne (mit Hülfe der mattgeschliffenen Glasplatte) umgestürzt ist *) (siehe Fig. 67.), erhitzt, wie bei einer ge-

Fig. 67.

wöhnlichen Verbrennung, zuerst den vordersten Theil der Röhre zum Glühen und schreitet alsdann langsam nach hinten vor. Zuletzt zersetzt man die andere Hälfte des doppeltkohlensauren Salzes, so dass durch die entweichende Kohlensäure alles noch

*) Das Füllen und Umstürzen des Cylinders vollbringt man also am besten: Man schüttet zuerst das Quecksilber hinein, entfernt die Luftblasen, die an den Wandungen hängen, wie gewöhnlich, gießt alsdann die Kalilauge ein, so dass noch ein etwa 2 Linien langes Stück frei bleibt, füllt dies mit reinem Wasser bis zum Ueberlaufen behutsam an, schiebt alsdann die matt geschliffene Glasplatte darüber, dreht um, taucht die Mündung unter das Quecksilber und schiebt die Glasplatte weg. Auf diese Art lässt sich die Operation leicht ausführen, ohne dass man sich die Hände mit der Lauge beschmutzt.

in der Röhre befindliche Stickgas in den Cylinder getrieben wird. Man wartet nunmehr, bis das Gasvolum, auch wenn man den Cylinder bewegt, nicht mehr abnimmt (bis demnach alle Kohlensäure absorbirt ist) und bringt denselben in ein grofses und hohes mit Wasser gefülltes Glasgefäfs, indem man ihn bei dem Transport mit einem mit Quecksilber gefüllten Schälchen schliefst. Quecksilber und Kalilauge sinken im Wasser zu Boden und werden durch Wasser ersetzt. Man taucht die Glocke unter, bringt dann das Wasser innen und aufsen in's Niveau und notirt das Gasvolum, die Temperatur des Wassers und den Barometerstand, und berechnet nach vorhergegangener Reduction auf 0° und Normalbarometerstand und unter Berücksichtigung der Tension des Wasserdampfes aus dem erhaltenen Volum Stickgas dessen Gewicht (vergl. unten »Berechnung der Analysen«). — Die Resultate fallen in der Regel etwas zu hoch aus, und zwar etwa um 0,2 bis 0,5 Proc., was daher rührt, dass die Kohlensäure die dem Kupferoxyd adhärirende Luft auch bei langem Durchströmen durch die Röhre nicht absolut entfernt.

β. Bestimmung des Stickstoffs aus dem Gewicht, nach Varrentrapp und Will.

§. 149.

Die zu beschreibende Methode ist bei allen Stickstoffverbindungen anwendbar, welche den Stickstoff nicht in Form von Salpetersäure enthalten; sie beruht auf demselben Princip, auf welches die Prüfung organischer Körper auf Stickstoff (§. 139 1. a.) gegründet ist, nämlich darauf, dass beim Glühen stickstoffhaltiger Körper mit dem Hydrat eines Alkalimetalls das Hydratwasser dieses letztern in der Art zerlegt wird, dass sein Sauerstoff mit dem Kohlenstoff Kohlensäure bildet, welche sich mit dem Alkali verbindet, während sein Wasserstoff im Moment des Freiwerdens sich mit allem vorhandenen Stickstoff zu Ammoniak vereinigt. — Bei sehr stickstoffreichen Materien, wie bei Harnsäure, Mellon etc., wird zu Anfang der Zersetzung nicht aller Stickstoff zur Ammoniakbildung verwendet. Ein Theil desselben tritt mit einer Portion des Kohlenstoffs der Materie zu Cyan zusammen, welches sich als solches, wohl auch als Cyansäure, mit dem Alkalimetall oder, im letzteren Falle, mit dem Alkali selbst verbindet. Als Endproduct erhält man jedoch, wie directe Versuche gezeigt haben, bei Ueberschuss von Alkalihydrat und hinlänglichem Erhitzen auch in diesen Fällen allen Stickstoff als Ammoniak.

Da in allen organischen stickstoffhaltigen Körpern der Kohlenstoff im Verhältniss zum Stickstoffe vorherrscht, so wird, wenn derselbe sich auf Kosten des Wassers oxydirt, immer eine Quantität Wasserstoff frei werden, die mehr als hinreichend ist, den Stickstoff in Ammoniak zu verwandeln, z. B.

$$C_2N + 4HO = 2CO_2 + NH_3 + H.$$

Der überschüssige Wasserstoff entweicht entweder frei, oder, indem er sich mit dem noch nicht oxydirten Kohlenstoff verbindet, je nach den Verhältnissen und der Temperatur, als Sumpfgas, ölbildendes Gas oder als Dampf leicht condensirbarer Kohlenwasserstoffe, welche Gase das Ammoniak gewissermafsen verdünnen. — Da ein solcher verdünnter Zustand desselben zum Gelingen der Operation nothwendig ist, so machen wir hier gleich darauf aufmerksam, dass man denselben nach Belieben hervorrufen kann, indem man einer an Stickstoff reichen Substanz eine stickstofffreie, z. B. reinen Zucker, in geringerem oder gröfserem Verhältniss zumischt. — Das Verständniss des weitern Verfahrens (Auffangen und Bestimmen des Ammoniaks) bedarf keiner theoretischen Erläuterung.

aa. Apparat und Erfordernisse.

1. Die zum Abwägen der Substanz und zum Mischen dienenden §. 141 angeführten Gegenstände.

2. Ein Verbrennungsrohr. Dasselbe sei 16 bis 18 Zoll lang, etwa 3 Linien weit, hinten schief aufwärts in eine Spitze ausgezogen, vorn mit rund geschmolzenem Rand, siehe §. 141. — Dasselbe kommt in einen gewöhnlichen Verbrennungsofen zu liegen §. 141.

3. Natronkalk (§. 40. 4.). Man erhitzt zweckmäfsig eine zur Füllung der Röhre hinreichende Portion in einer Platin- oder Porzellanschale ein wenig, so dass das Gemenge vollkommen trocken ist. Bei nicht flüchtigen Substanzen wendet man es am besten noch warm an.

4. Asbest. Man glüht eine kleine Portion desselben vor dem Gebrauch in einem Platintiegel aus.

5. Ein Varrentrapp-Will'scher Kugelapparat. Derselbe kann gegenwärtig überallher käuflich bezogen werden. Fig. 68. zeigt seine Form. Man füllt denselben durch Eintauchen der Spitze in Salzsäure von etwa 1,13 spec. Gew. und Saugen am Ende *d* so weit mit der Säure an, dass der Stand der Flüssigkeit das in Fig. 68. angedeutete Niveau hat.

6. Ein weicher, gut durchbohrter Kork, welcher die Verbrennungsröhre luftdicht schliefst, und in dessen Bohrloch die Röhre *d* des Kugelapparates genau passt.

7. Ein mit Kalihydrat gefülltes Saugrohr, welches vorn mit einem durchbohrten Korke geschlossen ist, in dessen Oeffnung die Spitze des Kugelapparates passt.

Die zur weiteren Behandlung der bei der Verbrennung zu erhaltenden Flüssigkeit nothwendigen Reagentien etc. führe ich hier nicht an, weil es nicht nothwendig ist, dass man dieselben beim Beginn des Versuches rüstet, und weil dabei wenig zu bemerken.

bb. Ausführung.

Man füllt die Verbrennungsröhre zur Hälfte mit Natronkalk, mischt denselben in dem völlig trocknen, wenn zulässig, etwas warmen Mischungsmörser nach und nach auf's innigste mit der abgewogenen Substanz (vergl. §. 141.), indem man alles heftige Drücken vermeidet, bringt 1 Zoll hoch Natronkalk in den hintern Theil der Röhre, füllt nach gewöhnlicher Weise die Mischung (etwa 9 Zoll), dann den zum Nachspülen der Reibschale verwendeten (2 Zoll), zuletzt reinen Natronkalk (5 Zoll) ein, so dass etwa 1 Zoll der Röhre leer bleibt. Man verschliefst sodann die Röhre mit einem lockeren Asbestpfropfe, klopft sie zur Herstellung eines Kanals auf, verbindet sie mittelst des Korkes mit dem Kugelapparat und legt sie wie gewöhnlich in den Verbrennungsofen, siehe Fig. 68.

Fig. 68.

Man prüft jetzt zuerst, ob der Apparat luftdicht schliefst, indem man aus der Kugel *a* durch Daranhalten einer glühenden Kohle etwas Luft aus dem Apparate treibt und dann beobachtet, ob die Flüssigkeit beim Erkalten in der Kugel *a* höher zu stehen kommt, als in dem andern Schenkel, und ob diese Stellung constant bleibt, — umgiebt nachher zuerst den vorderen Theil der Röhre, alsdann langsam fortschreitend die ganze Röhre mit glühenden Kohlen und verfährt im Allgemeinen gerade so, wie bei

einer gewöhnlichen Verbrennung (§. 141.). — Man trage Sorge, den vorderen Theil der Röhre immer ziemlich heifs zu halten; hierdurch wird das Uebergehen flüssiger Kohlenwasserstoffe, deren Anwesenheit in der Salzsäure nachtheilig ist, fast ganz verhütet. — Man halte den Stopfen hinlänglich warm, damit er kein Wasser und mit diesem Ammoniak zurückhalte. — Man leite den Gang der Verbrennung so, dass fortwährend und ununterbrochen Gasentwicklung stattfindet. Es ist auch bei ziemlich rascher Entwicklung nicht zu befürchten, dass Ammoniak unabsorbirt entweiche, weit eher hat man ein Zurücksteigen der Salzsäure zu besorgen, welches unausbleiblich eintritt, so wie die Gasentwicklung aufhört, und welches leicht mit solcher Heftigkeit geschieht, dass die Salzsäure in die Verbrennungsröhre tritt, und somit die Analyse verloren ist. Bei sehr stickstoffreichen Verbindungen kann man diesem Uebelstande auch durch die gröfste Sorgfalt beim Verbrennen nicht vorbeugen, indem die Begierde der Salzsäure, in den fast nur mit Ammoniakgas gefüllten Raum der Röhre zu steigen, allzu grofs ist. Sehr leicht begegnet man demselben aber dadurch, dass man der Substanz beim Mischen eine etwa gleiche Menge Zucker beimischt, wodurch mehr permanente, das Ammoniak verdünnende Gase erzeugt werden.

Wenn die Röhre ihrer ganzen Länge nach zum Glühen gebracht ist, und die Gasentwicklung völlig aufgehört hat (was eintritt, wenn alle auf der Oberfläche der Mischung ausgeschieden gewesene Kohle oxydirt ist, d. h. also, wenn die Mischung wieder weifs erscheint), kneipt man die Spitze der Verbrennungsröhre ab und saugt das mehrfache Volum der letzteren an atmosphärischer Luft durch den Kugelapparat, um alles in der Röhre noch vorhandene Ammoniak an die Salzsäure zu binden. Man bedient sich hierzu, um der sauren Dämpfe überhoben zu sein, des mit Kalihydrat gefüllten Saugrohres. —

Hat man mit flüssigen stickstoffhaltigen Körpern zu thun, so wägt man dieselben in kleinen zugeschmolzenen Glaskugeln und verfährt mit diesen wie bei Kohlenstoffbestimmungen (§. 144.), indem man statt des Kupferoxyds Natronkalk nimmt. Es ist bei Flüssigkeiten zweckmäfsig, etwas längere Röhren zu nehmen, als bei festen. — Am sichersten und geregeltesten geht die Operation von Statten, wenn man zuerst das vordere Dritttheil der Röhre erhitzt und nun durch Erwärmen des hinteren Endes die Substanz aus den Kugeln treibt; sie vertheilt sich dann in dem mittleren Theil der Röhre, ohne dort zersetzt zu werden, und wenn

man nun langsam von vorn nach hinten zu feuern fortfährt, so ist es leicht, eine stets gleichförmige Gasentwicklung zu bewerkstelligen. —

Nach beendigter Verbrennung entleert man den Kugelapparat durch seine Spitze in eine kleine Porzellanschale, spült denselben erst mit einer Mischung von Alkohol und Aether, sodann mit Wasser nach, bis die Flüssigkeit nicht mehr sauer reagirt. (Das Ausspülen mit ätherhaltigem Alkohol bezweckt die Auflösung von bisweilen vorhandenen flüssigen Kohlenwasserstoffen, welche die Wände für das Wasser unbenetzbar machen und also das vollkommene Auswaschen erschweren.) — Der salmiakhaltigen Flüssigkeit setzt man nunmehr reine Platinchloridlösung im Ueberschuss zu, verdampft das Ganze auf einem durch die Spirituslampe erhitzten Wasserbad (§. 22. Fig. 14.) zur Trockne und übergiefst den Rückstand mit einer Mischung von 2 Volumen starkem Alkohol und 1 Volumen Aether. Nimmt die Flüssigkeit eine hochgelbe Farbe an, so kann man sicher sein, dass die Quantität des zugesetzten Platinchlorids hinlänglich war, im andern Falle muss solches zugesetzt werden. — Den ungelöst gebliebenen Platinsalmiak sammelt man endlich auf einem bei 100° getrockneten gewogenen Filter, wäscht ihn mit obiger Mischung von Alkohol und Aether aus, trocknet und wägt ihn (vgl. §. 73.). Der so erhaltene Platinsalmiak ist nicht immer schön gelb, sondern zuweilen dunkler und braungelb. Dieses Verhalten beobachtet man namentlich bei schwer verbrennlichen, an Kohlenstoff sehr reichen Substanzen, weil bei diesen die Bildung flüssiger Kohlenwasserstoffe, welche beim Abdampfen die Salzsäure schwärzen, schwieriger zu vermeiden ist. Directe Versuche haben übrigens dargethan, dass diese dunklere Farbe des Niederschlages keinen das Resultat merklich verändernden Einfluss hat. — Zur Prüfung, ob der Platinsalmiak rein war, kann man denselben nach §. 94. in Platin verwandeln, was jedoch in den seltensten Fällen nöthig sein dürfte.

Die Resultate fallen sehr genau aus, in der Regel eher ein wenig zu gering, als zu hoch, etwa 0,1 bis 0,2 Procent, was daher rührt, dass aus dem Absorptionsapparat Spuren des sich bildenden Salmiakdampfes nicht condensirt, sondern mit den permanenten Gasen weggeführt werden, wie dies bei jeder Analyse wahrgenommen wird. Fällt das Resultat zu hoch aus, so rührt dies meist daher, dass das angewendete Platinchlorid nicht rein war. —

C. Analyse von schwefelhaltigen organischen Verbindungen.

§. 150.

Wollte man versuchen, den Kohlenstoffgehalt derselben auf gewöhnliche Weise durch Verbrennen mit Kupferoxyd oder chromsaurem Blei zu bestimmen, so fiele derselbe zu hoch aus, indem ein Theil des Schwefels zu schwefliger Säure verbrannt, und diese mit der Kohlensäure im Kaliapparat absorbirt würde. Um diesen Fehler zu vermeiden, bringt man daher zwischen dem Chlorcalciumrohr und dem Kaliapparat ein 4 — 5 Zoll langes, mit vollkommen trocknem Bleisuperoxyd angefülltes Rohr an. Das Bleisuperoxyd absorbirt die schweflige Säure, indem es sich mit derselben in schwefelsaures Bleioxyd umsetzt, vollständig, ($PbO_2 + SO_2 = PbO, SO_3$) und in den Kaliapparat gelangt demnach nur die Kohlensäure. — Für die §. 148. und §. 149. angeführten Methoden der Stickstoffbestimmung ist die Gegenwart von Schwefel ohne Einfluss. — Was die Bestimmung des Schwefels selbst betrifft, so wird derselbe stets als schwefelsaurer Baryt gewogen. Die Ueberführung des Schwefels in diese Verbindung geschieht entweder auf trocknem oder auf nassem Wege. Das erste Verfahren führt am sichersten zum Ziel.

1. Man mischt die abgewogene Substanz mit einem trocknen Gemenge von 2 Theilen kohlensaurem Baryt und 1 Theil salpetersaurem Kali, bringt die Mischung in eine enge und kurze Verbrennungsröhre, bedeckt sie mit einer Schicht der genannten Salze und erhitzt die Röhre von vorn nach hinten fortschreitend zum Glühen. Man reinigt sie alsdann von aller Asche, stellt sie in einen hohen Cylinder ganz hinein, füllt denselben mit sehr verdünnter Salzsäure, bedeckt ihn mit einem Uhrglas und lässt ihn stehen. Das salpetersaure Kali nebst dem unzersetzten kohlensauren Baryt lösen sich, der gebildete schwefelsaure Baryt bleibt ungelöst. Er wird abfiltrirt und nach §. 100. bestimmt. Hat man mit flüchtigen Schwefelverbindungen zu thun, so wägt man dieselben in einer oder zwei kleinen Glaskugeln ab und leitet den Dampf über das glühende Gemenge von kohlensaurem Baryt und salpetersaurem Kali, vergl. §. 144.

2. Man erhitzt die Substanz mit rother rauchender Salpetersäure, oder mit einer Mischung von Salpetersäure und chlorsaurem Kali und unterstützt die Einwirkung nöthigenfalls zuletzt

durch Wärme, bis die ganze Substanz oxydirt ist. — Flüchtige Schwefelverbindungen wägt man in einer kleinen Glaskugel (§. 144.), bricht deren Spitze ab und lässt beide Theile in einen hohen Kolben mit engem Halse gleiten, in welchem sich stärkste rothe rauchende Salpetersäure befindet. Die Einwirkung geht in diesem Falle, weil sie durch die enge Spitze des Kügelchens stattfinden muss, langsam vor sich und kann, wenn man den Kolben schief legt und seinen Hals abkühlt, ohne Verlust ausgeführt werden. — Mit der die gebildete Schwefelsäure enthaltenden Salpetersäure verfährt man nach §. 100.

Enthält die schwefelhaltige Substanz auch Sauerstoff, so wird dieser aus dem Verluste gefunden.

D. Analyse von Chlor enthaltenden organischen Substanzen.

§. 151.

Beim Verbrennen derselben mit Kupferoxyd bildet sich Kupferchlorür, welches sich bei einer auf gewöhnliche Weise angestellten Verbrennung in der Chlorcalciumröhre condensiren und so die Wasserbestimmung fehlerhaft machen würde. — Man beugt diesem und jedem andern Fehler durch die Anwendung von chromsaurem Bleioxyd vor, indem man genau nach §. 142. verfährt. Das Chlor wird alsdann in Chlorblei verwandelt und als solches in der Röhre zurückgehalten.

Was die Bestimmung des Chlors selbst betrifft, so geschieht dieselbe stets als Chlorsilber. —

Man glüht die Substanz mit einer Mischung von 3 Theilen Kalkhydrat mit 1 Th. Natronhydrat (§. 40. 4.) in einer Verbrennungsröhre, oder leitet, sofern sie flüchtig ist, ihren Dampf über das glühende Gemenge (vergl. §. 149.), löst die geglühte Masse in sehr verdünnter Salpetersäure und fällt mit salpetersaurem Silber (vergl. §. 107.). — In chlorhaltigen Substanzen von saurem Charakter (z. B. der Chlorspiroylsäure) lässt sich das Chlor häufig auf einfachere Weise bestimmen. Man braucht sie nämlich nur in einem Ueberschuss von verdünnter Kalilauge zu lösen, die Lösung zu verdunsten und den Rückstand zu glühen, um alles Chlor in lösliches Chlormetall überzuführen (Löwig).

In derselben Weise, wie die organischen Chlorverbindungen, lassen sich auch die organischen Bromverbindungen analysiren.

E. Analyse von organischen Substanzen, welche unorganische Körper enthalten.

§. 152.

Bei organischen Substanzen, welche unorganische Substanzen enthalten, muss man natürlicher Weise zuerst den Gehalt an letzteren kennen, ehe man zur Kohlenstoff- etc. Bestimmung derselben schreiten kann, indem man ja im andern Falle die Menge des in der Substanz enthaltenen organischen Körpers nicht kennt, dessen Bestandtheile die Kohlensäure, das Wasser etc. geliefert haben, und demnach nicht im Stande ist, die Quantität des Sauerstoffs aus dem Verlust zu bestimmen.

Sind die fraglichen organischen Körper Salze oder ähnliche Verbindungen, so bestimmt man ihre Basen nach den im vierten Abschnitt angegebenen Methoden, — sind hingegen die unorganischen Körper mehr oder weniger als Verunreinigungen zu betrachten, wie z. B. der Kalk im arabischen Gummi, so lässt sich ihre Menge in der Regel durch Verbrennen einer gewogenen Menge der Substanz in einem schief liegenden Platintiegel mit hinlänglicher Genauigkeit bestimmen. — Substanzen, welche schmelzbare Salze enthalten, lassen sich oft auch durch sehr lange fortgesetztes Glühen nicht vollständig verbrennen, weil die Kohle von dem geschmolzenen Salze gegen die Einwirkung des Sauerstoffs geschützt wird. Bei diesen erreicht man seinen Zweck am besten, indem man zuerst verkohlt, alsdann mit Wasser auslaugt und den Rückstand alsdann einäschert. Die wässerige Lösung muss natürlicher Weise auch verdampft und das Gewicht ihres Rückstandes dem der Asche zugezählt werden.

Hat man mit Verbindungen zu thun, deren Asche Kali, Natron, Baryt, Kalk oder Strontian enthält, und man verbrennt dieselben mit Kupferoxyd, so bleibt ein Theil der Kohlensäure bei den Alkalien zurück. Da diese Menge in vielen Fällen nicht constant ist, und die Resultate, auch abgesehen davon, genauer werden, wenn die ganze Quantität des Kohlenstoffs als Kohlensäure ausgetrieben und gewogen wird, so setzt man dem Kupferoxyd Substanzen zu, welche in der Hitze die kohlensauren Salze zerlegen, z. B. Antimonoxyd, phosphorsaures Kupferoxyd etc., oder man verbrennt die Substanz nach §. 142 mit chromsaurem Bleioxyd. Diese letztere Methode ist besonders zu empfehlen. Genaue Versuche haben dargethan, dass dabei keine Spur Kohlensäure bei

den Basen zurückbleibt, denn wenn man ein kohlensaures Alkali mit neutralem chromsauren Bleioxyd schmilzt, so entsteht basisch chromsaures Bleioxyd und neutrales chromsaures Alkali, die Kohlensäure entweicht, [2 (Pb O, $Cr O_3$) + Ba O, CO_2 = 2 Pb O, $Cr O_3$ + Ba O, $Cr O_3$ + CO_2].

III. Atomgewichtsbestimmung der organischen Verbindungen.

Die Methoden, nach welchen man das Atomgewicht organischer Verbindungen bestimmt, weichen je nach den Eigenschaften derselben wesentlich von einander ab. Im Allgemeinen lassen sich drei Verfahrungsweisen unterscheiden, die zu dem genannten Zwecke hinführen.

§. 153.

1. Man bestimmt die Menge eines Körpers von bekanntem Atomgewicht, die sich mit der ihrem Atomgewichte nach zu bestimmenden Substanz in einer gut charakterisirten Verbindung vereinigt findet. —

Auf diese Weise bestimmt man das Atomgewicht der organischen Säuren, der organischen Basen und vieler indifferenten Körper, welche die Fähigkeit haben, mit Basen Verbindungen einzugehen. — Wie aus den erhaltenen Resultaten das Atomgewicht berechnet wird, werden wir unten bei »Berechnung der Analysen« sehen, hier sprechen wir nur von der Ausführung.

a. Bei *organischen Säuren* bestimmt man das Atomgewicht am liebsten aus dem Silbersalz, weil man dabei fast immer sicher sein kann, dass man nicht mit einer basischen oder wasserhaltigen Verbindung zu thun hat, und weil die Analyse aufserordentlich einfach ist. — Nicht selten werden jedoch auch andere Salze, so namentlich die Blei-, Baryt-, Kalk-Verbindung, angewendet. (Bei Bleiverbindungen muss man besonders darauf achten, dass man nicht basische Salze für neutrale hält, bei Baryt- und Kalk-Salzen hingegen, dass man nicht wasserhaltige Salze als wasserfrei betrachtet.) Die Ausführung dieser Bestimmungen ist im Abschnitte IV. bei den betreffenden Basen ausführlich besprochen.

b. Bei *Alkaloiden,* welche mit Schwefelsäure, Salzsäure oder einer andern leicht bestimmbaren Säure gut krystallisirbare Salze bilden, bestimmt man das Atomgewicht am besten, indem man in

einer abgewogenen Menge des Salzes die Säuren nach den gewöhnlichen Methoden bestimmt. — Krystallisiren die Salze nicht, so bringt man nach Liebig eine abgewogene Menge des getrockneten Alkaloids in eine Kugelröhre, bestimmt das Gewicht derselben, leitet längere Zeit einen langsamen Strom von wohlgetrocknetem salzsauren Gas, zuletzt Luft hindurch und bestimmt die aufgenommene Salzsäure aus der Gewichtszunahme der Röhre. — Zur Controle kann man die salzsaure Verbindung in Wasser lösen und das Chlor mit Silberlösung fällen. — Auch aus den unlöslichen Doppelsalzen, welche man beim Fällen der salzsauren Alkaloide mit Platinchlorid erhält, lässt sich das Atomgewicht derselben bestimmen. Sie werden vorsichtig (§. 94. a.) geglüht und das zurückbleibende Platin gewogen.

c. Bei *indifferenten Körpern*, wie Gummi, Zucker, Amylum, Extractivstoffen etc., hat man gewöhnlich keine andere Wahl, als das Atomgewicht aus der Bleiverbindung zu bestimmen, indem diese Körper mit anderen Basen entweder gar keine oder keine rein darstellbaren Verbindungen eingehen.

§. 154.

2. Man bestimmt das specifische Gewicht des Dampfes der Verbindung.

Die Umrisse der sogleich zu beschreibenden, von Dumas erfundenen Methode sind folgende: Man wägt ein mit trockner Luft gefülltes Glasgefäfs, dessen Inhalt später ermittelt wird, berechnet wie viel die Luft wiegt, die es bei der Temperatur und dem Luftdruck, bei denen die Wägung gemacht wurde, fasst, — zieht diese von dem ersterhaltenen Gewichte ab, und kennt somit das Gewicht des luftleeren Gefäfses. — Man bringt alsdann die Substanz, deren Dampfdichte man bestimmen will, in überschüssiger Menge in den Ballon, setzt diesen so lange einer gleichmäfsigen, den Siedepunkt der Substanz übersteigenden Temperatur aus, bis der Körper gänzlich in Dampf verwandelt und der Ueberschuss desselben nebst der zuvor im Ballon enthalten gewesenen Luft herausgetrieben ist, verschliefst sodann das Glasgefäfs luftdicht, wägt es und zieht von dem erhaltenen Gewicht das des luftleeren Gefäfses ab. Man kennt so das Gewicht des Dampfes bei gegebenem Volum und hat demnach die Anhaltspunkte zur Berechnung des specifischen Gewichts desselben. Dass das Resultat nur dann richtig sein könne, wenn man das Volum der Luft und des Dampfes zuerst auf normalen Baro-

meterstand und eine Temperatur von 0° reducirt, dass man demnach Barometer- und Thermometerstand kennen müsse so bei der ersten Wägung wie beim Verschliefsen des mit Dampf erfüllten Gefäfses, bedarf keiner Erwähnung. —

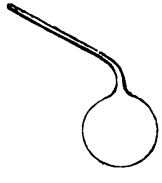
Diese Methode ist, wie sich von selbst versteht, nur bei den Körpern anwendbar, welche sich ohne Zersetzung verflüchtigen; sie liefert nur dann genaue Resultate, wenn man absolut reine Substanzen anwendet. — Wir beschreiben hier blofs die praktische Ausführung und verweisen hinsichtlich der Correction und Berechnung der Resultate auf »Berechnung der Analyse«.

a. *Apparat und Erfordernisse.*

1. Die Substanz. Man bedarf von derselben 6—8 Gramm. Ihr Siedepunkt muss einigermafsen genau bekannt sein.

2. Ein Glasballon mit ausgezogenem Halse. Man nimmt einen gewöhnlichen Ballon aus reinem, blasenfreien Glase von 250 bis 500 Cubikcentimeter Inhalt, spült ihn mit Wasser sauber aus, trocknet ihn vollkommen, pumpt ihn luftleer, lässt trockne Luft eintreten und wiederholt dies mehrmals (hierzu dient der §. 141. Fig. 59. abgebildete Apparat). Man erweicht alsdann den Hals des Ballons nahe am Bauch vor der Lampe und zieht ihn in der Weise aus, dass man ein Gefäfs von der in Fig. 69. dargestellten Form erhält.

Fig. 69.



Man schneidet die äufserste Spitze ab und schmilzt die Kanten über der Weingeistlampe ein wenig rund. — (Da diese Spitze später schnell und fest zugeschmolzen werden muss, so ist es sehr zweckmäfsig, das Glas des Ballons in dieser Hinsicht erst kennen zu lernen, was am einfachsten geschieht, indem man versucht, die an dem abgezogenen ursprünglichen Halse des Ballons befindliche Spitze zuzuschmelzen; — lässt sich dasselbe nicht leicht bewerkstelligen, so ist der Ballon unbrauchbar.)

3. Ein eisernes oder kupfernes Kesselchen zur Aufnahme der Flüssigkeit, in welcher der Ballon erhitzt werden soll, siehe unten Fig. 70.

Was die Wahl der Flüssigkeit in dem Kesselchen betrifft, so muss man eine solche wählen, die mindestens 20°, besser 30 — 40° über den Siedepunkt der Substanz erhitzt werden kann. Mit Wasser oder Oel lassen sich alle Bestimmungen ausführen. Ein

Chlorcalciumbad ist aber, wenn seine Temperatur (die sich bei völliger Sättigung bis 180° steigern lässt) hinreicht, angenehmer, als ein Oelbad, weil sich der Kolben leichter reinigen lässt.

4. Ein Apparat zur Befestigung des Ballons. Man verfertigt sich denselben leicht selbst aus einem Stabe und Eisendrath. Derselbe wird bei der Operation in einen Retortenhalter gespannt, siehe Fig. 70.

5. Quecksilber, und zwar eine Quantität, welche mehr als hinreicht, den Ballon damit anzufüllen.

6. Eine genau calibrirte Messröhre von etwa 100 Cubikcentimeter Inhalt.

7. Weingeistlampe und Löthrohr.

8. Ein genaues Barometer.

9. Ein genaues Thermometer, welches entsprechend hoch steigen kann.

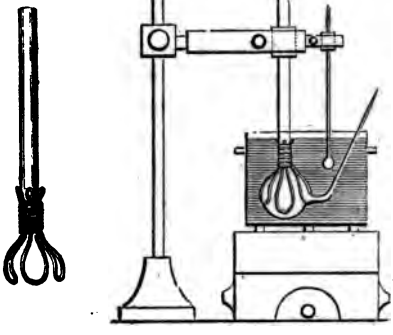
b. *Ausführung.*

α. Man legt den Ballon auf die Wage und bestimmt sein Gewicht. Gleichzeitig stellt man ein Thermometer in das Gehäuse der Wage. — Den Ballon lässt man 10 Minuten auf derselben liegen und beobachtet, ob sich sein Gewicht gleich bleibt. Sobald es sich unverändert zeigt, notirt man die Temperatur, welche das daneben stehende Thermometer angiebt, sowie den Barometerstand.

β. Man erhitzt den Ballon gelinde und taucht seine Spitze in die, entweder an und für sich flüssige, oder durch gelinde Wärme geschmolzene, etwa 8 Grm. betragende Substanz tief ein. (Hat dieselbe einen hoch liegenden Schmelzpunkt, so muss man nicht blofs den Bauch des Kolbens, sondern auch dessen Hals und Spitze erwärmen, damit die eintretende Flüssigkeit in demselben nicht erstarre.) Sobald der Ballon sich abkühlt (was bei sehr flüchtigen Substanzen durch Auftröpfeln von Aether zu befördern ist), tritt die Flüssigkeit in denselben ein und breitet sich darin aus. Mehr als 5 bis 7 Grm. lässt man nicht hineintreten.

γ. Man erhitzt den Inhalt des Kesselchens (3) auf 40 bis 50° und befestigt alsdann den Ballon, wie auch ein Thermometer, in das Bad, so wie es Fig. 70. zeigt. Man steigert jetzt die Tempe-

Fig. 70.



ratur des Bades, bis man die gewünschte Hitze erreicht hat, und bemüht sich (bei einem Chlorcalcium- oder Oelbad) dieselbe zuletzt möglichst gleichförmig zu erhalten, was durch Regulirung des Feuers zu bewerkstelligen ist. Sobald die Temperatur im Kolben etwas über den Siedepunkt der Substanz gestiegen ist, strömt ihr Dampf aus der Spitze aus. Die Stärke des Stromes nimmt mit der Temperatur des Bades zu, allmälig aber lässt derselbe nach und zuletzt (etwa nach ¼ Stunde) hört er ganz auf. Sollte sich in der aus dem Bad hervorragenden Spitze ein wenig Dampf zu Tröpfchen verdichtet haben, so fährt man unter derselben mit einer glühenden Kohle einigemal hin und her, wodurch dieselben sogleich verflüchtigt werden. — Sobald endlich bei der gewünschten Temperatur völliges Gleichgewicht eingetreten ist, schmilzt man die Spitze mit Hülfe einer Weingeistlampe und eines Löthrohres rasch und vollständig zu und notirt unmittelbar darauf den Thermometerstand. — Die Gewissheit, dass die Spitze hermetisch verschlossen sei, erhält man, wenn man die aus dem Bade hervorragende Spitze durch Anblasen mit dem Löthrohr abkühlt. Von dem Dampfe verdichtet sich alsdann eine kleine Menge und diese bildet eine Flüssigkeitssäule, welche durch die Capillaranziehung in dem Ende der Röhre fest gehalten wird. Ist die Spitze nicht fest geschlossen, so zeigt sich diese Erscheinung nicht. — Man beobachtet alsdann auch den Barometerstand noch einmal und notirt ihn, falls er sich seit der ersten Beobachtung verändert haben sollte.

δ. Man nimmt den zugeschmolzenen Ballon aus dem Bad, wäscht ihn nach dem Erkalten auf's sorgfältigste ab, trocknet ihn vollkommen und wägt ihn wie oben.

ε. Man taucht seine Spitze der ganzen Länge nach unter Quecksilber, macht unweit des Endes einen Feilstrich und bricht die Spitze ab. Alsobald stürzt das Quecksilber in den Ballon, indem durch Verdichtung des Dampfes ein luftleerer Raum in demselben entstanden ist. (Man legt hierbei den Bauch des Ballons in die hohle Hand und diese auf den Rand der Wanne.) Enthielt

der Ballon beim Zuschmelzen keine Luft mehr, so füllt sich derselbe jetzt vollkommen mit Quecksilber, im andern Falle bleibt eine Luftblase in demselben. In beiden Fällen misst man das im Ballon befindliche Quecksilber, indem man es in die graduirte Röhre (6) ausgiefst, — im letzten füllt man den Ballon alsdann mit Wasser und misst auch dieses. Die Differenz beider Messungen giebt die Menge der Luft an.

Auf die so erhaltenen Resultate, welche bei guter Ausführung der Wahrheit sehr nahe kommen, gründet man nun die Berechnung, wie unten bei »Berechnung der Analyse« gezeigt werden wird.

§. 155.

3. Eine grofse Anzahl der indifferenten Körper lassen sich mit Basen oder Säuren schlechterdings nicht verbinden, z. B. die Fette, Salicin, die Aethyl- und Methyl-Verbindungen etc. etc. — In solchen Fällen bestimmt man das Atomgewicht derselben, wenn es nicht nach 2 gefunden werden kann, aus den Zersetzungsproducten der Substanz, welche man durch Einwirkung von Säuren, Basen etc. erhält, und deren Atomgewicht sich immer anderweitig bestimmen lässt, oder man erschliefst es aus der Bildungsweise der fraglichen Verbindung. Man nimmt in diesen Fällen dasjenige Atomgewicht als das richtige an, welches die einfachste Erklärung der Entstehungs- und der Zersetzungsprocesse gestattet. — Diese Art der Atomgewichtsbestimmung greift demnach tief in die organische Chemie ein und kann, da sich allgemein anwendbare Verfahrungsweisen nicht angeben lassen, hier nicht weiter besprochen werden.

Zweite Unterabtheilung.

Berechnung der Analyse.

---

§. 156.

Ebenso wie bei der praktischen Ausführung der Analyse Kenntnisse in der allgemeinen Chemie vorausgesetzt wurden, so setzen wir hier das Verständniss der allgemeinen stöchiometrischen Gesetze einerseits, sowie die Kenntniss der einfachsten Rechnungsarten andererseits voraus. — Es ist ein grofser Irrthum, wenn man glaubt, um chemische Berechnungen ausführen zu können, müsse man ein guter Mathematiker sein. Man mag die Versicherung hinnehmen, dass man mit klarer Ueberlegung, mit Kenntniss der Decimalbrüche und der einfachen Gleichungen alle gewöhnlicheren Berechnungen auszuführen im Stande ist. — Ich sage dies nicht etwa, um junge Chemiker und Pharmaceuten von dem höchst wichtigen Studium der Mathematik abzuhalten, sondern nur in der Absicht, Solchen, welche nicht Gelegenheit hatten, tiefer in diese Wissenschaft einzudringen, die Scheu zu benehmen, welche sie, wie mich die Erfahrung lehrte, häufig vor chemischen Berechnungen hegen. — Ich habe aus diesem Grunde alle im Folgenden anzustellenden Berechnungen auf möglichst verständliche Art und ohne Logarithmen ausgeführt.

I. Berechnung des gesuchten Bestandtheils aus der gefundenen Verbindung, und Darstellung des Gefundenen in Procenten.

§. 157.

Wie sich aus den in der »Ausführung der Analyse« beschriebenen Bestimmungs- und Trennungsmethoden ergiebt, werden die

Körper, deren Gewicht man bestimmen will, zuweilen als solche, meistens aber in Verbindungen von bekannter Zusammensetzung abgeschieden. — Unter allen Umständen pflegt man die Resultate auf 100 Theile Substanz zu berechnen, weil man dadurch eine deutlichere Uebersicht über dieselben erhält. — Wurden die Bestandtheile educirt, so kann dies geradezu geschehen, hat man sie aber in einer Verbindung abgeschieden, so muss man aus dieser erst den gesuchten Bestandtheil berechnen.

1. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente, wenn die gesuchte Substanz als solche abgeschieden wurde.

a. *Bei festen Körpern, Flüssigkeiten oder Gasen, die durch Wägung bestimmt wurden.*

§. 158.

Bei diesen ist die Berechnung so einfach, dass ich sie nur der Vollständigkeit wegen durch ein Beispiel erläutere.

Man hat Quecksilberchlorür analysirt und das Quecksilber als Metall abgeschieden (§. 89. 1.). — 2,945 Grm. Quecksilberchlorür gaben 2,499 Grm. Quecksilber. —

$$2{,}945 : 2{,}499 = 100 : x$$
$$x = 84{,}85$$

d. h. nach unserer Analyse enthalten 100 Theile Quecksilberchlorür 84,85 Theile Quecksilber und demnach 15,15 Chlor. —

Da man nun bereits weifs, dass das Quecksilberchlorür aus 2 Aequiv. Quecksilber und 1 Aequiv. Chlor zusammengesetzt ist, und die Aequivalentzahlen beider Elemente bekannt sind, so kann man hieraus die wahre procentische Zusammensetzung berechnen. — Analysirt man nun Substanzen von bekannter Zusammensetzung zur Uebung, so pflegt man, um die Genauigkeit der Analyse mit Leichtigkeit überschauen zu können, das gefundene und berechnete Resultat neben einander zu stellen, z. B.

	gefunden	berechnet (vergl. §. 58. b.)
Quecksilber	84,85	84,95
Chlor	15,15	15,05
	100,00	100,00

b. *Bei Gasen, die gemessen wurden.*

§. 159.

Hat man ein Gas durch Messung bestimmt, so muss man, ehe man es auf Gewichtsprocente berechnen kann, wissen, welcher Gewichtsmenge das gefundene Volumen entspricht. Da man nun ein für allemal durch genaue Versuche ermittelt hat, wieviel bestimmte Volumina eines Gases wiegen, so ist auch diese Rechnung eine einfache Regel de Tri-Aufgabe, sofern man Gelegenheit hat, das Gas unter denselben Umständen zu messen, auf welche sich das durch frühere Versuche gefundene Verhältniss des Volums zum Gewicht bezieht. — Die Umstände aber, welche hier in Betracht kommen, sind:

Temperatur und Luftdruck.

Aufserdem kann noch die

Spannung des Wasserdampfes

in Betracht kommen, sofern man sich des Wassers als Sperrflüssigkeit bedient.

In der Tabelle Nr. V. nun, in welcher angegeben ist, wieviel Gramm je 1 Liter der dort genannten Gase wiegt, ist eine Temperatur von 0° und ein Luftdruck von 0,76 Meter Quecksilber angenommen. Wir müssen demnach vor Allem sehen, wie man bei anderen Temperaturgraden und anderem Barometerstande gemessene Gasvolumina auf 0° und 0,76 Barometerstand zurückführt.

α. Reduction eines Gasvolums von beliebiger Temperatur auf 0° oder eine beliebige andere Temperatur zwischen 0° und 100°.

Man nahm früher, wie bekannt, in Bezug auf die Ausdehnung der Gase folgende Sätze allgemein an:

1) Alle Gase dehnen sich zwischen gleichen Temperaturgrenzen gleichviel aus.
2) Die Ausdehnung eines und desselben Gases zwischen denselben Temperaturgrenzen ist unabhängig von seiner anfänglichen Dichtigkeit.

Wenngleich nun die Richtigkeit dieser Annahmen durch die genauen Untersuchungen von Magnus und von Regnault nicht völlig bestätigt wurde, so kann man sich bei Temperaturreductionen derjenigen Gase, welche bei Analysen am häufigsten ge-

messen werden, doch immer noch getrost an die alten Sätze halten, indem gerade für diese Gase die Ausdehnungscoëfficienten kaum von einander abweichen, und indem die Gase niemals unter bedeutend verschiedenem Drucke gemessen werden.

Als den der Wahrheit am nächsten kommenden Ausdehnungscoëfficienten der Gase, d. h. als die Gröfse, um welche sich Gase ausdehnen, wenn sie vom Gefrierpunkte bis zum Siedepunkte des Wassers erhitzt werden, haben wir nach den eben genannten Untersuchungen

$$0{,}3665$$

anzunehmen. Demnach dehnen sich die Gase für jeden Grad des Celsius'schen Thermometers um $\frac{0{,}3665}{100}$ d. i. um 0,003665 aus.

Fragen wir somit, wieviel Raum nimmt 1 Cubikcentimeter Gas von 0° bei 10° ein, so finden wir

$$1 \times (1 + 10 \times 0{,}003665) \text{ d. i. } = 1{,}03665.$$

Fragt man, wieviel 100 C.C von 0° bei 10°, so findet man

$$100 \times (1 + 10 \times 0{,}003665) \text{ d. i.}$$
$$100 \times 1{,}03665, \text{ d. i. } 103{,}66500.$$

Fragt man wieviel 1 C.C. von 10° bei 0°, so findet man

$$\frac{1}{(1 + 10 \times 0{,}003665)} \text{ d. i. } = 0{,}965.$$

Wieviel ist 103,665 C.C. von 100 bei 0°?

$$\frac{103{,}665}{1 + (10 \times 0{,}003665)} = 100.$$

Fasst man die Berechnungsweisen allgemein, so lassen sie sich also ausdrücken:

Will man ein Gasvolumen von einer niedrigeren Temperatur auf eine höhere berechnen, so sucht man zuerst, indem man zu 1 das durch Multiplication der Gradeunterschiede mit 0,003665 erhaltene Product addirt, die Ausdehnung für die Volumeinheit, und multiplicirt alsdann die so gewonnene Zahl mit der gegebenen Menge der Volumeinheiten. — Reducirt man umgekehrt ein Gasvolumen von höherer Temperatur auf ein solches von geringerer, so hat man die Menge der Volumeinheiten durch eben genannte Zahl zu dividiren, denn (man kann es sich so denken) durch Multiplication mit derselben kam sie ja auf die Gröfse, in der sie uns erscheint.

β. Reduction eines Gasvolums von gewisser Dichtigkeit auf einen Barometerstand von 0,76 Meter oder einen beliebigen anderen.

Nach dem Mariotte'schen Gesetze sind die Volumina der Gase umgekehrt proportional dem Drucke, unter dem sie sich befinden. Ein Gas nimmt demnach einen um so gröfseren Raum ein, je geringer der Druck ist, der auf ihm lastet, und einen um so geringeren, je gröfser dieser ist.

Gesetzt also, ein Gas nehme bei einem Druck von 1 Atmosphäre 10 C. C. ein, so wird es bei einem solchen von 10 Atmosphären 1 C. C. und bei einem von $\frac{1}{10}$ Atmosphäre 100 C. C. einnehmen.

Nichts kann daher einfacher sein, als die Reduction eines Gases von gegebener Spannung auf den Normalbarometerstand (= 760 Millimeter Quecksilber) oder einen beliebigen anderen.

Nehmen wir an, ein Gas nehme bei einem Barometerstand von 780 Millimeter 100 C. C. ein, wie viel wird es bei 760 einnehmen? Jedenfalls mehr, und zwar

$$760 : 780 = 100 : x$$
$$x = 102{,}63.$$

Wie viel betragen 100 C. C. Gas von 750 Millimeter bei 760 Millimeter? Jedenfalls weniger; und zwar

$$760 : 750 = 100 : x$$
$$x = 98{,}68.$$

γ. Berechnung eines mit Wasserdampf gemischten Gases auf sein Volum in trocknem Zustande.

Es ist bekannt, dass das Wasser bei jeder Temperatur ein Bestreben hat, sich in Gas zu verwandeln. Die Gröfse dieses Bestrebens (die Spannung des Wasserdampfes), welche einzig und allein von der Temperatur, nicht aber davon, ob das Wasser sich im leeren Raume oder aber in irgend einer Gasatmosphäre befindet, abhängig ist, pflegt man auszudrücken, indem man die Höhe der Quecksilbersäule angiebt, welche dieser Spannung das Gleichgewicht hält. Die folgende Tabelle giebt die Gröfse der Spannung für die Temperaturgrade an, welche bei Analysen vorzukommen pflegen (vergl. Magnus, Poggend. Ann. 61. S. 247).

Temperatur in Graden C.	Spannkraft in Millimetern.	Temperatur in Graden C.	Spannkraft in Millimetern.
0	4,525	21	18,505
1	4,867	22	19,675
2	5,231	23	20,909
3	5,619	24	22,211
4	6,032	25	23,582
5	6,471	26	25,026
6	6,939	27	26,547
7	7,436	28	28,148
8	7,964	29	29,832
9	8,525	30	31,602
10	9,126	31	33,464
11	9,751	32	35,419
12	10,421	33	37,473
13	11,130	34	39,630
14	11,882	35	41,893
15	12,677	36	44,268
16	13,519	37	46,758
17	14,409	38	49,368
18	15,351	39	52,103
19	16,345	40	54,969
20	17,396		

Hat man demnach ein Gas über Wasser abgesperrt, so ist unter sonst gleichen Umständen sein Volum immer gröfser, als wenn es durch kaltes Quecksilber abgesperrt wäre, indem eine der Temperatur des Wassers entsprechende Menge Wasserdampf sich dem Gase beimischt, und indem dessen Spannung einem Theile der das Gas zusammendrückenden Luftsäule das Gleichgewicht hält, so dass diese nicht ganz zur Wirkung kommen kann. Will man daher den wahren Druck kennen lernen, unter dem sich das Gas befindet, so muss man von dem scheinbaren den durch die Tension des Wasserdampfes in seiner Wirkung aufgehobenen Theil abziehen.

Gesetzt, wir hätten bei 770 M. M. Barometerstand und einer Temperatur des Sperrwassers von 10° C. 100 C. C. Gas gemes-

sen; welches Volum würde es im trocknen Zustande bei normalem Barometerstande einnehmen?

Die Spannung des Wasserdampfes ist nach der Tabelle bei $10^0 = 9{,}126$, also befindet sich das Gas nicht unter dem scheinbaren Drucke von 770 M. M., sondern unter dem wirklichen von 770 — 9,126 d. i. 760, 874 M. M.

Nunmehr ist unsere Rechnung auf die sub β. betrachtete zurückgeführt und wir sagen:

$$760 : 760{,}874 = 100 : x$$
$$x = 100{,}115.$$

Hat man nun durch die in α. und β. und respective γ. betrachteten Rechnungen das auf Gewichtsprocente zu berechnende Gas in die Verhältnisse gebracht, auf welche sich die Angaben der Tabelle V. beziehen, so braucht man nur statt des Volums das Gewicht zu setzen, um alsdann durch einfache Regel de tri-Ansätze sein Ziel zu erreichen.

Wie viel Gewichtsprocente Stickstoff sind in einer analysirten Substanz, wenn 5,000 Grm. 300 C. C. trocknes Stickgas bei 0^0 und 760 M. M. geliefert haben?

In der Tabelle finden wir, dass 1 Liter (1000 C. C.) Stickgas von 0^0 und 760 M. M. 1,2609 Grm. wiegt; wir setzen daher an:

$$1000 : 1{,}2609 = 300 : x$$
$$x = 0{,}378 \text{ Grm.}$$

und ferner:

$$5 : 0{,}378 = 100 : x$$
$$x = 7{,}56.$$

Demnach sind in der untersuchten Substanz 7,56 Gewichtsprocente Stickstoff enthalten.

2. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente, wenn die gesuchte Substanz in einer Verbindung abgeschieden wurde, oder wenn eine Verbindung aus einem ihrer Bestandtheile bestimmt werden soll.

§. 160.

Hat man eine zu bestimmende Substanz nicht als solche, sondern in einer anderen Form gewogen oder gemessen, z. B. Kohlensäure als kohlensauren Kalk, — Schwefel als schwefelsauren Baryt, — Ammoniak als Stickstoff etc., so muss man, um die

Rechnung auf die in 1, betrachtete zurückzuführen, die Quantität des gesuchten Körpers aus der Menge des Gefundenen berechnen.

Um diesen Zweck zu erreichen, kann man entweder einen Regel de tri-Ansatz machen, oder man kann sich abgekürzter Methoden bedienen. —

Wir haben Wasserstoff als Wasser gewogen und 1,000 Grm. erhalten; wie viel Wasserstoff ist darin?

Ein Aequivalent Wasser besteht aus:

12,5 Wasserstoff
100,0 Sauerstoff
112,5 Wasser.

Wir setzen demnach an:

$$112{,}5 : 12{,}5 = 1{,}00 : x$$
$$x = 0{,}11111 \ldots$$

Aus dem eben betrachteten Ansatz ergiebt sich folgende Gleichung:

$$\frac{12{,}5}{112{,}5} \times 1{,}00 = x$$

d. i. $0{,}11111 \ldots \times 1{,}00 = x$

oder allgemein ausgedrückt

Wasser $\times$ 0,11111 . . . . . = Wasserstoff.

Beispiel.

517 Wasser, wie viel Wasserstoff?

$517 \times 0{,}11111 = 57{,}444.$

Aus dem oben betrachteten Ansatz ergiebt sich ferner folgende Gleichung:

$$\frac{112{,}5}{12{,}5} = \frac{1{,}00}{x}$$

$$\frac{112{,}5}{12{,}5} = 9$$

also $9 = \frac{1{,}00}{x}$

also $x = \frac{100}{9}$

oder allgemein ausgedrückt

Wasser dividirt durch 9 = Wasserstoff.

Beispiel.

517 Wasser, wie viel Wasserstoff?

$$\frac{517}{9} = 57{,}444.$$

Auf diese Art kann man für jede Verbindung constante Zahlen finden, mit denen sie multiplicirt oder dividirt werden müssen, damit man den gesuchten Bestandtheil findet (vergl. Tab. III.).

So ergiebt sich z. B. der Stickstoff aus dem Platinsalmiak, wenn man denselben durch 15,915 dividirt, oder mit 0,06283 multiplicirt, — so der Kohlenstoff aus der Kohlensäure, wenn man dieselbe mit 0,2727 . . . multiplicirt, oder durch 3,666 . . . . dividirt.

Diese Zahlen sind schon bei weitem nicht so einfach und bequem als die, welche wir beim Wasserstoff fanden, sie lassen sich deshalb nicht so gut auswendig behalten. Daher merkt man sich z. B. bei der Kohlensäure besser einen anderen allgemeinen Ausdruck, nämlich den:

$$\frac{\text{Kohlensäure} \times 3}{11} = \text{Kohlenstoff},$$

welcher aus dem Ansatz

275 : 75 = gefundene Kohlensäure : x

abgeleitet ist, denn

275 : 75 = 55 : 15 = 11 : 3.

Auf eine sehr einfache Art erreicht man den genannten Zweck auch mittelst der hinten angehängten Tab. IV. — Auf dieser Tabelle findet man die Menge des gesuchten Bestandtheils für jede Zahl der gefundenen Verbindung von 1 — 9 und somit braucht man blofs diese Werthe zu addiren.

So finden wir z. B. bei Wasserstoff:

Gefunden.	Gesucht.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Wasser.	Wasserstoff	0,11111	0,22222	0,33333	0,44444	0,55555	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000

Daraus ersehen wir also, dass in 1 Theil Wasser 0,11111 Theile Wasserstoff, — in 5 Theilen Wasser 0,55555 Theile Wasserstoff, — in 9 Theilen 1,00000 etc. enthalten ist.

Will man nun wissen, wieviel z. B. in 5,17 Wasser Wasser-

stoff ist, so findet man dies, indem man die für 5, für $^1/_{10}$ und für $^7/_{100}$ geltenden Zahlen zusammenzählt, also

0,55555
0,011111
0,0077777
0,5744387

Warum man die Zahlen in der angegebenen Weise und nicht etwa so

0,55555
0,11111
0,77777
1,44443

addiren müsse, ergiebt sich von selbst, denn auf letztere Art hätten wir ja die für 5, für 1 und für 7 geltenden Werthe zusammengezählt, das heifst wir hätten gefunden, wie viel in 5 + 1 + 7 = 13, nicht aber wie viel in 5,17 Wasser Wasserstoff enthalten ist. — Aus derselben Betrachtung ergiebt sich, dass man, um den Wasserstoff in 517 Wasser zu finden, die Komma also versetzen muss:

55,555
1,1111
0,77777
57,44387

3. Berechnung der Resultate auf Gewichtsprocente bei indirecten Analysen.

§. 161.

Aus dem Begriffe einer indirecten Analyse, welcher S. 229 festgestellt ist, geht zur Genüge hervor, dass man für die bei indirecten Analysen vorkommenden Rechnungen keine allgemein gültigen Regeln aufstellen könne. In jedem speciellen Falle muss sich der Verstand den richtigen Weg bahnen. Wir betrachten hier die Art der Berechnung bei zwei der im fünften Abschnitte angeführten indirecten Scheidungen. Sie mögen als Beispiele dienen für etwaige andere.

a) *Indirecte Scheidung des Natrons vom Kali*, vergl. §. 115. 1. b.

Gesetzt, man hätte 1976,11 Grm. schwefelsaures Natron +

schwefelsaures Kali gefunden, und darin 1000 Grm. Schwefelsäure, wie viel Kali und wie viel Natron ist zugegen?

Setzen wir K = schwefelsaures Kali, — und N = schwefelsaures Natron, so ergiebt sich die Gleichung

$$K + N = 1976{,}11$$

oder $$K = 1976{,}11 - N.$$

In 1 Theil schwefelsaurem Natron ist 0,56359, — in 1 Theil schwefelsaurem Kali 0,459162 Schwefelsäure enthalten.

Die Quantität der in dem Gemenge von schwefelsaurem Natron und schwefelsaurem Kali enthaltenen Schwefelsäure, d. i. 1000 Grm., muss also gleich sein 0,56359 × der Quantität der vorhandenen Einheiten von schwefelsaurem Natron (d. i. × der Quantität des vorhandenen schwefelsauren Natrons) + 0,459162 × der Quantität der vorhandenen Einheiten von schwefelsaurem Kali (d. i. × der Quantität des vorhandenen schwefelsauren Kalis).

Wir bekommen so die zweite Gleichung:

$$(K \times 0{,}459162) + (N \times 0{,}56359) = 1000$$

oder $$K = \frac{1000 - (N \times 0{,}56359)}{0{,}459162}$$

Setzt man jetzt statt K den oben dafür erhaltenen Werth, so bekommt man

$$1976{,}11 - N = \frac{1000 - (N \times 0{,}56359)}{0{,}459162}$$

und bringt man den Nenner des Bruchs weg

$$(1976{,}11 \times 0{,}459162) - (N \times 0{,}459162) = 1000 - (N \times 0{,}56359$$

das ist

$$907{,}3546 - (N \times 0{,}459162) = 1000 - (N \times 0{,}56359).$$

Bringt man jetzt die beiden N auf eine Seite, so erhält man

$$(N \times 0{,}56359) - (N \times 0{,}459162) = 1000 - 907{,}3546$$

oder

$$N = \frac{1000 - 907{,}3546}{0{,}56359 - 0{,}459162} = \frac{92{,}6454}{0{,}104428} = 887{,}17.$$

In dem Gemenge ist somit 887,17 schwefelsaures Natron, folglich

$$1976{,}11 - 887{,}17 \text{ das ist } 1088{,}94$$

schwefelsaures Kali enthalten. Aus diesen Verbindungen berechnet man nun nach 2) die darin enthaltenen Quantitäten des Kalis und Natrons und nach 1) deren Gewichtsprocente.

Aus der obigen Entwicklung kann man aber folgende allgemeine Formel ableiten, wenn A gleich dem Gemenge, N gleich

dem darin enthaltenen NaO,SO_3, K gleich dem darin enthaltenen KO,SO_3 und S gleich der darin enthaltenen SO_3 ist.

$$N = \frac{S - (A \times 0{,}459162)}{0{,}104428}$$

und $$K = A - N.$$

Angenommen z. B. wir hätten schwefelsaures Kali + schwefelsaures Natron gefunden 20 Grm. und darin Schwefelsäure 10,5 Grm., wie viel ist von den einzelnen Salzen vorhanden.

$$N = \frac{10{,}5 - (20 \times 0{,}459162}{0{,}104428} \quad \text{d. i.}$$

$$= \frac{10{,}5 - 9{,}18324}{0{,}104428} = \frac{1{,}31676}{0{,}104428} = 12{,}69$$

$$K = 20 - 12{,}69 = 7{,}31$$

Also bestehen die 20 Grm. des Gemenges aus 12,69 NaO,SO_3 und 7,31 KO,SO_3. —

b. *Indirecte Scheidung des Chlors vom Brom* (§. 133. 1. β.).

Gesetzt, das Gemenge von Chlorsilber und Bromsilber hätte 20 Grm. gewogen und die Gewichtsabnahme beim Ueberleiten des Chlors 1,000 Grm. Wie viel Chlor und wie viel Brom ist in dem Gemenge?

Hierbei hat man sich blofs zu vergegenwärtigen, dass die Gewichtsabnahme nichts Anderes ist, als der Unterschied im Gewicht zwischen dem zuerst da gewesenen Bromsilber und dem an seine Stelle getretenen Chlorsilber, um ohne Mühe folgenden Ansatz zu verstehen: Die Differenz zwischen den Aequivalenten des Chlorsilbers und Bromsilbers verhält sich zum Aequivalent des Bromsilbers = die gefundene Gewichtsabnahme zu x, d. i. zu dem in dem Gemenge enthalten gewesenen Bromsilber, demnach in Zahlen:

$$556{,}43 : 2348{,}64 = 1 : x$$

$$x = 4{,}221$$

In den 20 Grm. des Gemenges ist also 4,221 Grm. Bromsilber, demnach 20 — 4,221 = 15,779 Grm. Chlorsilber enthalten gewesen.

Als allgemeine Regel ergiebt sich aus dieser Entwicklung, dass man die gefundene Gewichtsabnahme blofs mit

$\frac{2348{,}64}{556{,}43}$ d. i. mit 4,221 zu multipliciren brauche, um

die Quantität des in dem Gemenge enthalten gewesenen Bromsilbers zu finden. — Kennt man aber die Menge des Bromsilbers, so kennt man auch die des Chlorsilbers und aus diesen Daten berechnet man alsdann nach 2) die Mengen und nach 1) die Gewichtsprocente des Broms und Chlors.

Anhang zu I.

Mittlere Werthe, Verlust und Ueberschuss bei Analysen.

§. 162.

Wenn man bei der Analyse einer Substanz einen Bestandtheil aus dem Verlust bestimmt, d. i. wenn man seine Menge dadurch findet, dass man die Summe der übrigen von dem Ganzen abzieht, so ist es ersichtlich, dass man bei Berechnung auf Gewichtsprocente immer 100 als Summe bekommen müsse. Jeder Verlust oder Ueberschuss, den man bei Bestimmung der einzelnen Bestandtheile erhalten hat, trifft hier den einen aus dem Verlust bestimmten Bestandtheil, daher solche Bestimmungen nur dann hinlängliche Genauigkeit bieten, wenn die übrigen Bestandtheile mit gutem Resultat bestimmt wurden. Die Genauigkeit wird, wie leicht zu ersehen, um so gröfser sein, je geringer die Anzahl der direct bestimmten Bestandtheile.

Hat man hingegen jeden Bestandtheil besonders bestimmt, so müsste man bei absolut genauen Resultaten in der Summe der einzelnen die Menge des Ganzen haben. Da aber, wie wir oben (§. 70.) gesehen haben, jede Analyse mit gewissen Ungenauigkeiten behaftet ist, so wird man in Wirklichkeit bei Berechnung auf Gewichtsprocente bald mehr, bald weniger als 100 bekommen.

Auch in solchem Falle hat man die gefundenen Resultate geradezu anzuführen:

So fand z. B. Pelouze bei der Analyse des chromsauren Chlorkaliums:

Kalium	21,88
Chlor	19,41
Chromsäure	58,21
	99,50

So fand Berzelius bei Analyse des Uranoxyd-Kali:

Kali	12,8
Uranoxyd	86,8
	99,6

So fand Plattner bei der Analyse des Magnetkieses:

	von Fahlun	von Brasilien
Eisen	59,72	59,64
Schwefel	40,22	40,43
	99,94	100,07

Nicht zu gestatten ist es, den etwaigen Verlust oder Ueberschuss auf die sämmtlichen Bestandtheile nach Verhältniss zu vertheilen, weil er ja niemals von den einzelnen Bestimmungen in gleichem Maſse herrührt, und weil man durch solches Umrechnen Anderen die Möglichkeit benimmt, die Genauigkeit der Analyse zu beurtheilen. — Man braucht sich des Geständnisses nicht zu schämen, dass man etwas zu wenig oder zu viel bekommen hat, sofern der Verlust oder Ueberschuss innerhalb gewisser Grenzen liegt, die bei verschiedenen Analysen verschieden sind, und welche Kundige stets zu beurtheilen wissen.

Hat man eine Analyse zwei oder mehrmal gemacht, so pflegt man in der Regel den mittleren Werth als das richtigste Resultat anzunehmen. Dass ein solcher um so mehr Vertrauen verdient, je weniger er von den einzelnen Resultaten (welche immer entweder vollständig oder wenigstens in Betreff des Maximums und Minimums angeführt werden müssen) abweicht, liegt auf der Hand.

Da die Genauigkeit einer Analyse nicht abhängig ist von der Menge der angewendeten Substanz, soferne man nur überhaupt nicht allzu geringe Mengen in Arbeit nahm, so hat man bei Bestimmung von Mittelwerthen diese unabhängig von den Mengen der zur Analyse verwendeten Substanz zu machen, d. h. man muss nicht die Substanzmengen einerseits und die Gewichte des darin bestimmten Bestandtheils andererseits addiren und auf diese Art den Procentgehalt bestimmen, sondern man muss aus jeder einzelnen Analyse den Procentgehalt berechnen, und aus diesen Resultaten das Mittel ziehen.

Gesetzt, eine Substanz AB enthielte 50 Proc. A. — Wir hätten bei 2 Analysen folgende Resultate erhalten:

1) 2 Grm. AB gab 0,99 Grm. A.
2) 50 Grm. AB gaben 24,00 Grm. A.

Aus Analyse	1)	ergiebt sich,	dass	AB	enthält		49,50	Proc.	A
» »	2)	»	»	»	»	»	48,00	»	»
						Summa	97,50		
						Mittel	48,75	»	»

Falsch wäre es, zu sagen:

2 + 50 = 52 AB gaben 0,99 + 24,0 = 24,99 A,

also enthalten 100 AB . . . 48,06 A, — denn man sieht leicht ein, dass bei dieser Art der Berechnung der Einfluss der besseren Analyse 1) auf den Mittelwerth, wegen der verhältnissmäfsig geringen Substanzmenge, so gut wie vollständig vernichtet wird.

II. Aufstellung empirischer Formeln.

§. 163.

Wenn man eine Verbindung in Hinsicht auf ihre procentische Zusammensetzung kennt, so kann man unter allen Umständen dafür eine sogenannte empirische Formel finden, d. h. man kann das relative Verhältniss der einzelnen Bestandtheile in Aequivalenten ausdrücken, in einer Formel, welche, wenn man sie wieder auf Gewichtsprocente berechnet, Zahlen giebt, die mit den gefundenen ganz, oder nahezu, übereinstimmen. — Auf die Aufstellung solcher empirischer Formeln bleiben wir bei allen den Substanzen beschränkt, bei welchen sich das Atomgewicht nicht bestimmen lässt, z. B. bei Mannit, Holzfaser, bei allen gemengten Substanzen etc.

Das Verständniss des sehr einfachen Verfahrens wird sich aus folgenden Betrachtungen ohne Mühe ergeben. —

Wenn man in Kohlensäure die relative Anzahl der Aequivalente finden wollte, wie würde man verfahren?

Man würde sagen:

Das Aeq. des Sauerstoffs verhält sich zu der Sauerstoffmenge im Atomgewicht der Kohlensäure, wie sich 1 verhält zu x, d. i. zu der Anzahl der Sauerstoffatome in der Kohlensäure, also

$$100 : 200 = 1 : x$$

$$x = 2.$$

Auf dieselbe Art würde man die Anzahl der Kohlenstoffatome finden durch den Ansatz:

75	:	75	= 1 : x
(Aeq. des C)		(Kohlenstoff in 1 Aeq. Kohlensäure)	

$$x = 1$$

Setzen wir jetzt den Fall, wir wüssten das Atomgewicht der Kohlensäure nicht, sondern nur die procentische Zusammensetzung,

27,27 Kohlenstoff
72,73 Sauerstoff
100,00 Kohlensäure,

so muss sich doch das relative Verhältniss der Aequivalente herausstellen, wenn wir auch irgend eine beliebige Zahl als Atomgewicht annehmen, z. B. 100.

Machen wir nun unter dieser Voraussetzung die obigen Ansätze, so bekommen wir

100	:	72,73	=	1 : x
(Aeq. des O)		(Sauerstoffmenge im angenommenen Atomg. 100)		
		x	=	0,7273

und ferner

75	:	27,27	=	1 : x
(Aeq. des C)		(Kohlenstoffmenge im angenommenen Atomg. 100)		
		x	=	0,3636.

Wir sehen, die Zahlen, welche das Verhältniss der Sauerstoff- und Kohlenstoffatome ausdrücken, haben sich geändert, das Verhältniss aber ist geblieben, denn

$$0{,}3636 : 0{,}7273 = 1 : 2.$$

Allgemein lässt sich also das Verfahren also ausdrücken:

Man nimmt eine beliebige Zahl, am bequemsten 100, als Atomgewicht der Verbindung an, und sucht, wie oft die Aequivalentzahl eines jeden Bestandtheils in der Menge desselben Bestandtheils enthalten ist, welche sich für das angenommene Atomgewicht der Verbindung ergiebt. Hat man auf diese Art die das Verhältnifs ausdrückenden Zahlen gefunden, so ist, wenn man will, die empirische Formel schon fertig. Man pflegt sie jedoch der Uebersichtlichkeit wegen auf den möglichst einfachen Ausdruck zu bringen.

Nehmen wir nun ein etwas complicirteres Beispiel vor, z. B. die Berechnung der empirischen Formel für Mannit.

Die procentische Zusammensetzung des Mannits ist:

39,56 Kohlenstoff
7,69 Wasserstoff
52,75 Sauerstoff
100,00

Wir bekommen somit folgende Ansätze:

1) $100 : 52{,}75 = 1 : x$
$x = 0{,}5275$

2) $12{,}5 : 7{,}69 = 1 : x$
$x = 0{,}6152$

3) $75 : 39{,}56 = 1 : x$
$x = 0{,}5275.$

Wir haben nunmehr, wenn wir wollen, schon die empirische Formel für den Mannit, nämlich:

$$C_{5275}\ H_{6152}\ O_{5275}.$$

Man sieht auf den ersten Blick, dass die Anzahl der Kohlenstoff- und die der Sauerstoffatome gleich ist, und es fragt sich jetzt, ob man die gefundenen Verhältnisse nicht durch kleinere Zahlen ausdrücken könne.

Diese Frage wird durch ein einfaches Rechenexempel beantwortet, welches auf verschiedene, am bequemsten aber auf folgende Weise angesetzt werden kann:

$$5275 : 6152 = 60 : x.$$

(Statt 60 könnte jede andere Zahl als drittes Glied der Proportion gesetzt werden, aber die genannte ist sehr passend, weil die meisten Zahlen darin aufgehen.)

$$x = 70$$

Wir haben demnach als einfachere Formel

$$C_{60}\ H_{70}\ O_{60} = C_6\ H_7\ O_6.$$

Die oben aufgeführte procentische Zusammensetzung des Mannits war die berechnete, also blieb über die Formel kein Zweifel. Nehmen wir jetzt die Resultate einer directen Analyse desselben.

Oppermann erhielt von 1,593 Grm. beim Verbrennen mit Kupferoxyd 2,296 Kohlensäure und 1,106 Wasser. Daraus berechnet sich:

39,31 Kohlenstoff
7,71 Wasserstoff
52,98 Sauerstoff
100,00

und wenn wir die obigen Ansätze machen, so erhalten wir als ersten Ausdruck der empirischen Formel

$$C_{5241}\ H_{6168}\ O_{5298}$$

und durch den Ansatz:

$$5298 : 6168 = 60 : x$$

finden wir $x = 69{,}8.$

Betrachtet man nun diese Zahlen, so findet man, dass 69,8

ohne Ungenauigkeit mit 70,0 vertauscht werden könne, sowie dass der Unterschied zwischen 5241 und 5298 so gering, dass beide gleich zu setzen. Man kommt somit durch diese Betrachtungen ebenfalls zu der Formel

$$C_6\ H_7\ O_6,$$

und den Prüfstein, ob die Formel recht ist, giebt nun die Zurückberechnung der Formel auf Procente ab. Je weniger die berechneten Procente von den gefundenen abweichen, um so mehr hat man Grund, die Formel als richtig zu betrachten. Weichen beide mehr ab, als durch die Fehlergrenzen der Methoden erklärlich ist, so hat man Ursache, die Formel als falsch zu betrachten, und eine andere aufzustellen; denn man sieht leicht ein, dass für eine Substanz, soferne man ihr Atomgewicht nicht kennt, aus einer und derselben oder aus sehr nahe übereinstimmenden Analysen verschiedene Formeln berechnet werden können, weil die gefundenen Zahlen niemals absolut richtig, sondern immer nur Annäherungen sind.

Z. B. bei Mannit:

berechnet für		für		gefunden
C_6	39,56	C_8	39,67	39,31
H_7	7,69	H_9	7,44	7,71
O_6	52,75	O_8	52,89	52,98
	100,00		100,00	100,00

III. Aufstellung rationeller Formeln.

§. 164.

Kennt man aufser der procentischen Zusammensetzung auch das Atomgewicht einer Substanz, so kann man unter allen Umständen dafür eine rationelle Formel aufstellen, d. h. eine solche, welche nicht nur das relative Verhältniss der Atome, sondern auch ihre absolute Menge ausdrückt.

Folgende Beispiele mögen zur Erläuterung dienen.

1. Bestimmung der rationellen Formel der Unterschwefelsäure.

Durch die Analyse ist gefunden, erstens die procentische Zusammensetzung der Unterschwefelsäure, zweitens die procentische Zusammensetzung des unterschwefelsauren Kali's, nämlich:

Schwefel . . .	44,44	Kali	39,554
Sauerstoff . .	55,56	Unterschwefelsäure	60,446
Unterschwefelsäure	100,00	Unterschwefelsaures Kali	100,000

(Aequivalent des Kali's = 588,94.)

Aus dem Ansatze:

$$39{,}554 : 60{,}446 = 588{,}94 : x$$
$$x = 900$$

ergiebt sich als x die Summe der Aequivalentzahlen der in der Unterschwefelsäure enthaltenen Bestandtheile, d. i. das Atomgewicht der Unterschwefelsäure.

Wir brauchen jetzt bei der weiteren Berechnung kein hypothetisches Atomgewicht mehr anzunehmen, wie wir dies §. 163. bei Mannit thun mussten, denn wir kennen ja das rechte, und können somit gleich ansetzen:

$$100 : 44{,}44 = 900 : x$$
$$x = 400$$

d. i. gleich der Summe der Aequivalentzahlen des Schwefels, und ferner:

$$100 : 55{,}56 = 900 : x$$
$$x = 500$$

d. i. gleich der Summe der Aequivalentzahlen des Sauerstoffs.

In 400 ist aber die Aequivalentzahl des Schwefels, d. i. 200, zweimal, — und in 500 die Aequivalentzahl des Sauerstoffs, d. i. 100, fünfmal enthalten, die rationelle Formel der Unterschwefelsäure ist daher

$$S_2\ O_5.$$

2. Bestimmung der rationellen Formel der Benzoësäure.

Stenhouse erhielt von 0,3807 bei 100° getrockneten Benzoësäurehydrats 0,9575 Kohlensäure und 0,1698 Wasser.

0,4287 bei 100° getrocknetes benzoësaures Silberoxyd gaben 0,202 Silber. Aus diesen Resultaten berechnet sich folgende Zusammensetzung:

Kohlenstoff	68,67	Silberoxyd	50,67
Wasserstoff	4,95	Benzoësäure	49,33
Sauerstoff	26,38		100,00
Benzoësäurehydrat	100,00		

(Atomgewicht des Silberoxyds 1449.)

$$50{,}67 : 49{,}33 = 1449 : x$$
$$x = 1410{,}6$$

d. i. das Atomgewicht der wasserfreien Benzoësäure, demnach ist das des Benzoësäurehydrats = 1410,6 + 112,5 = 1523,1, und wir setzen somit an:

$$100 : 68{,}67 = 1523 : x$$
$$x = 1045{,}84$$
$$100 : 4{,}95 = 1523 : x$$
$$x = 75{,}39$$
$$100 : 26{,}38 = 1523 : x$$
$$x = 401{,}77$$

75 ist in 1045,84 enthalten 13,94 mal
12,5 » » 75,39 » 6,03 »
100 » » 401,77 » 4,02 »

Man sieht auf den ersten Blick, dass man 13,94 mit 14, — 6,03 mit 6, — und 4,02 mit 4 vertauschen kann, wodurch man alsdann für Benzoësäurehydrat die Formel erhält:

$$C_{14} H_6 O_4.$$

Sie liefert berechnet:		gefunden wurde:
C	68,85	68,67
H	4,92	4,95
O	26,23	26,38
	100,00	100,00

3. Bestimmung der rationellen Formel des Theins.

Stenhouse fand bei der Analyse des Theins folgende Zahlen.

1. 0,285 Grm. Substanz gaben 0,5125 Kohlensäure und 0,132 Wasser.
2. Mit Kupferoxyd verbrannt, wurde ein Gasgemisch erhalten $CO_2 : N = 4 : 1$.
3. 0,5828 Grm. des Doppelsalzes aus salzsaurem Thein und Platinchlorid gaben 0,143 Platin. Daraus ergiebt sich folgende procentische Zusammensetzung:

Kohlenstoff	49,05
Wasserstoff	5,14
Stickstoff	28,61
Sauerstoff	17,20
	100,00

und als Atomgewicht des Theins 2575,6.

Denn man hat allen Grund anzunehmen, dass die Formel des salzsauren Thein — Platinchlorids sein werde:

$$\text{Thein} + \text{ClH} + \text{Pt Cl}_2.$$

Man findet nun das Atomgewicht dieses Doppelsalzes durch den Ansatz:

$$0{,}143 : 0{,}5828 = 1233{,}5 \text{ (A. G. des Pt)} : x$$
$$x = 5027,$$

und folglich das Atomgewicht des Theins, wenn man die Summe der Atomgewichte eines Aeq. Platinchlorids (2119,9) und eines Aeq. Salzsäure (455,7) von 5027 abzieht.

5027 — (2119,9 + 455,7) ist aber = 2575,6. —

Als empirische Formel ergiebt sich aus der procentischen Zusammensetzung, nach den Ansätzen:

$$75 : 49{,}05 = 1 : x$$
$$x = 0{,}654.$$
$$12{,}5 : 5{,}14 = 1 : x$$
$$x = 0{,}411.$$
$$175{,}2 : 28{,}61 = 1 : x$$
$$x = 0{,}163.$$
$$100 : 17{,}20 = 1 : x$$
$$x = 0{,}172.$$
$$C_{654}\ H_{411}\ N_{163}\ O_{172}.$$

Heben wir diese Zahlen nach der S. 365. angegebenen Weise (indem man die kleinste = 60 setzt), so erhalten wir die Formel

$$C_{241}\ H_{151}\ N_{60}\ O_{63}.$$

Hebt man diese Zahlen weiter durch Division mit 30, so bekommt man

$$C_{8.03}\ H_{5.03}\ N_2\ O_{2.1}$$

statt welcher man mit völliger Beruhigung

$$C_8\ H_5\ N_2\ O_2$$

setzen kann, wie die folgende procentische Zusammenstellung ergiebt:

	berechnet:	gefunden:
8 C = 600,0	49,47	49,05
5 H = 62,5	5,15	5,14
2 N = 350,4	28,89	28,61
2 O = 200,0	16,49	17,20
1212,9	100,00	100,00.

Betrachtet man aber das der Formel $C_8\ H_5\ N_2\ O_2$ entsprechende A. G. 1212,9, so sieht man, dass es in dem oben gefun-

denen A. G. 2575,6 . . . 2,1 mal enthalten ist. Statt des Verhältnisses 1 : 2,1 kann man aber ohne Ungenauigkeit setzen 1 : 2, und somit als rationelle Formel des Theins

$$2 \times C_8 H_5 N_2 O_2 = C_{16} H_{10} N_4 O_4.$$

Dass die oben gemachte Annahme, salzsaures Thein-Platinchlorid habe die Formel

$$\text{Thein} + ClH + PtCl_2$$

richtig sei, lässt sich jetzt leicht bestätigen, indem man vergleicht, ob der berechnete Platingehalt dieser Formel mit dem direct gefundenen übereinstimmt.

		in 100 Th. berechnet:	gefunden:
$C_{16} H_{10} N_4 O_4$	= 2425,8		
ClH	= 455,7		
Platin	= 1233,5	— 24,66	— 24,53
Cl_2	= 886,0		
	5001,0		

4. Bestimmung der rationellen Formeln bei Sauerstoffsalzen insbesondere.

a. *Bei Verbindungen, welche keine isomorphen Bestandtheile enthalten.*

Bei Sauerstoffsalzen kann man auch auf eine andere Art, nämlich durch Ermittlung des Verhältnisses, in dem die Sauerstoffmengen zu einander stehen, zu ihren rationellen Formeln gelangen. Diese Methode ist höchst einfach.

Bei der Analyse des krystallisirten schwefelsauren Natron-Ammoniaks erhielt ich

Natron	17,93
Ammoniumoxyd	15,23
Schwefelsäure	46,00
Wasser	20,84
	100,00

391	NaO	enthalten	100 O,	also 17,93 . . .	4,58
325	NH_4O	»	100 O,	also 15,23 . . .	4,68
500	SO_3	»	300 O,	also 46,00 . . .	27,60
112,5	HO	»	100 O,	also 20,84 . . .	18,52

Die erhaltenen Sauerstoffmengen

4,58 : 4,68 : 27,60 : 18,52

verhalten sich aber wie

1 : 1,02 : 6,02 : 4,04

statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit

1 : 1 : 6 : 4

setzen kann, wodurch man zu der Formel

$NaO,\ NH_4O,\ 2\ SO_3\ +\ 4\ HO$

oder $NaO,SO_3\ +\ NH_4O,SO_3\ +\ 4$ aq. gelangt.

b. *Bei Verbindungen, welche isomorphe Bestandtheile enthalten.*

Isomorphe Bestandtheile können sich, wie bekannt, in allen Verhältnissen vertreten. Will man daher für Verbindungen, welche isomorphe Substanzen enthalten, eine Formel aufstellen, so müssen die isomorphen Bestandtheile zusammengefasst, das heifst, wie ein Körper in der Formel dargestellt werden. Es kommt dies bei der Berechnung von Formeln für Mineralien überaus häufig vor.

A. Erdmann fand im Monradit

			Sauerstoffgehalt:
Kieselsäure	56,17		29,179
Talkerde	31,63	12,204	14,153
Eisenoxydul	8,56	1,949	
Wasser	4,04		3,590
	100,40		

3,59 : 14,153 : 29,179

verhält sich aber wie

1 : 3,94 : 8,1

statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit setzen kann:

1 : 4 : 8

Nennen wir 1 Aeq. Metall R, so bekommen wir demnach die Formel

$$4\ (RO,SiO_2) + HO \text{ oder } 4\left(\begin{Bmatrix}Mg\\Fe\end{Bmatrix} O,SiO_2\right) + \text{aq.}$$

Es sind jedoch nicht blofs isomorphe Substanzen, welche sich auf diese Art in Verbindungen vertreten, sondern überhaupt solche, welche analoge Zusammensetzung haben. So findet man

dass sich KO, NaO, CaO, MgO u. s. w. vertreten. Auch diese müssen alsdann in der Formel als ein Ganzes betrachtet werden.

Abich fand im Andesin:

			Sauerstoffgehalt:
Kieselsäure	59,60		30,90
Thonerde	24,28	11,22	11,70
Eisenoxyd	1,58	0,48	
Kalkerde	5,77	1,61	3,79
Talkerde	1,08	0,37	
Natron	6,53	1,65	
Kali	1,08	0,16	
	99,92		

3,79 : 11,70 : 30,90

verhält sich aber wie

1 : 3,08 : 8,1

statt welcher Zahlen man ohne Ungenauigkeit

1 : 3 : 8

setzen kann.

Nennen wir wieder 1 Aeq. Metall R, so bekommen wir demnach die Formel

$$RO + R_2O_3 + 4\,SiO_2 = RO, SiO_2 + R_2O_3, 3\,SiO_2$$

welche man dann auch schreiben kann:

$$\left.\begin{matrix}Ca\\Mg\\Na\\K\end{matrix}\right\} O, SiO_2 + \left.\begin{matrix}Al_2\\Fe_2\end{matrix}\right\} O_3, 3\,SiO_2$$

Man sieht hieraus, dass dieses Mineral Leucit ($KO, SiO_2 + Al_2O_3, 3\,SiO_2$) ist, in welchem sich das Kali zum gröfsten Theil durch Kalk, Natron und Magnesia, und ein Theil der Thonerde durch Eisenoxyd vertreten findet.

Dass das, was hier von der Aufstellung der Formeln bei Sauerstoffsalzen bemerkt worden, auch auf Schwefelmetalle angewendet werden kann, liegt auf der Hand.

IV. Berechnung der Dampfdichte flüchtiger Körper und Anwendung des Resultats zur Controlirung der Analysen und zur Bestimmung des Atomgewichts.

§. 165.

Es ist bekannt, dass das specifische Gewicht eines zusammengesetzten Gases gleich ist der Summe der specifischen Gewichte seiner Bestandtheile in einem Volum.

Z. B. 2 Volumina Wasserstoffgas und 1 Volumen Sauerstoffgas geben 2 Volumina Wasserdampf. — Gäben sie 1 Volumen Wasserdampf, so würde dessen specifisches Gewicht gleich sein der Summe des specifischen Gewichts des Sauerstoffs und des doppelten specifischen Gewichts des Wasserstoffs, das wäre

$$\begin{aligned} 2 \times 0{,}0693 &= 0{,}1386 \\ &+ \underline{1{,}1093} \\ &= 1{,}2479. \end{aligned}$$

Da sie aber 2 Volumina geben, so kommt auf 1 Volumen nur $\frac{1}{2}$, folglich $\frac{1{,}2479}{2} = 0{,}6239$.

Man erkennt ohne Mühe, dass die Kenntniss der Dampfdichte eines zusammengesetzten Körpers eine vortreffliche Controle dafür abgiebt, ob man bei Aufstellung einer Formel die relativen Verhältnisse der Aequivalente richtig getroffen hat.

Z. B. wir haben für Camphor nach den Resultaten der Elementaranalyse die empirische Formel aufgestellt

$$C_{10}\,H_8\,O.$$

Dumas fand das specifische Gewicht des Camphordampfes = 5,298*). Woran erkennen wir nun, ob die aufgestellte Formel in Bezug auf die relativen Verhältnisse der Aequivalente richtig ist?

Spec. Gewicht	des	Kohlenstoffdampfes	0,8320
»	»	Wasserstoffgases	0,0693
»	»	Sauerstoffgases	1,1093

*) Dies ist die Zahl, welche man aus dem Dumas'schen Versuch erhält, wenn man den richtigeren Ausdehnungscoëfficienten der Luft 0,00366 anwendet. Nimmt man diesen hingegen, wie dies früher geschah, zu 0,0037 an, so erhält man 5,337. —

10 Aequiv. C = 10 Volumina = 10 × 0,8320 = 8,3200
8 Aequiv. H = 16 Volumina = 16 × 0,0693 = 1,1088
1 Aequiv. O = 1 Volumen = 1 × 1,1093 = 1,1093
10,5381

Man sieht, die erhaltene Summe ist fast genau zweimal so grofs, als die direct gefundene $\left(\frac{10,5381}{2} = 5,269\right)$, zum Zeichen, dass die relativen Verhältnisse der Aequivalente in der aufgestellten Formel richtig sind. — Ob die Formel auch in Betreff der absoluten Anzahl der Aequivalente richtig ist, lässt sich aus der Dampfdichte nicht erkennen, weil man nicht wissen kann, wieviel Raumtheilen Camphordampf je ein Camphoratom entspricht. So nimmt z. B. Liebig an, es entspreche 2 Raumtheilen und setzt die Formel $C_{10} H_8 O$, während Dumas annimmt, es entspreche 4 Raumtheilen und die Formel $C_{20} H_{16} O_2$ setzt.

Die Kenntniss der Dampfdichte giebt demnach eigentlich nur eine Controle der Analyse, nicht aber ein sicheres Mittel zur Aufstellung einer rationellen Formel ab, und wenn man sie zu letzterem Behufe nichtsdestoweniger zuweilen anwendet, so kann dies doch nur bei solchen Substanzen geschehen, bei denen man aus der Analogie auf ein gewisses Verdichtungsverhältniss schliefsen kann; so lehrt z. B. die Erfahrung, dass bei den meisten Hydraten der flüchtigen organischen Säuren 1 Aequiv. 4 Raumtheilen entspricht.

So fanden wir oben als rationelle Formel des Benzoësäurehydrats $C_{14} H_6 O_4$; Dumas und Mitscherlich fanden als Dampfdichte 4,260.

Zu dieser Zahl aber gelangt man durch Division der Summe der specifischen Gewichte der Bestandtheile in einem Atom Benzoësäurehydrat durch 4, es sind nämlich

14 Volumina C = 11,6480
12 » H = 0,8316
4 » O = 4,4372
16,9168

$$\frac{16,9168}{4} = 4,2292.$$

Nachdem wir so den Werth der Kenntniss der Dampfdichte zur Controlirung der Elementaranalyse kennen gelernt haben, wollen wir zur Berechnung derselben aus den nach §. 154. gefundenen Resultaten übergehen.

Wählen wir als Beispiel die Bestimmung des specifischen Gewichts des Camphordampfes von Dumas.

Die unmittelbaren Ergebnisse des Versuches waren folgende:

Temperatur der Luft	13,5° C.
Barometerstand	0,742 M. M.
Temperatur des Bades beim Zuschmelzen	244° C.
Gewichtszunahme des Ballons	0,708 Grm.
Volumen des in den Ballon eingedrungenen Quecksilbers	295 C. C.
Zurückgebliebene Luft	0

Um nun das specifische Gewicht finden zu können, müssen wir 3 Fragen beantworten:

1. Wieviel wiegt die Luft, die der Ballon fasst? (Diese Gröfse müssen wir kennen zur Beantwortung der zweiten Frage.)

2. Wieviel wiegt der Camphordampf, den der Ballon fasst?

3. Welchem Volum entspricht der Camphordampf bei 0° und 0,760 M. M.?

Man sieht, die Beantwortung dieser Fragen ist an und für sich ganz einfach und wenn die Berechnung in Wirklichkeit ein wenig weitläufiger erscheint, so kommt dies nur daher, dass einige Reductions- und Correctionsrechnungen erforderlich sind.

1. Der Ballon fasst, wie wir aus dem Volum des eingedrungenen Quecksilbers ersehen haben, 295 C. C. —

Wieviel betragen nun 295 C. C. Luft von 13,5° und 0,742 M. M. Barometerstand, bei 0° und 0,76 M. M.?

Diese Frage beantworten wir nach §. 159. durch folgende Ansätze:

$$760 : 742 = 295 : x$$

$$x = 288 \text{ C. C.} \qquad \text{(von 13,5° bei 0,76 M. M.)}$$

und ferner

$$\frac{288}{1 + (13{,}5 \times 0{,}00366)} = \frac{288}{1{,}04941} = 274 \text{ C. C. (bei 0° und 0,76 M. M.)}$$

Da nun 1 C. C. Luft von 0° und 0,76 M. M. 0,0012991 Grm. wiegt, so wiegen 274, — 0,0012991 × 274 d. i. 0,35595 Gramm.

2. Wieviel wiegt nun der Dampf?

Wir haben am Anfang des Versuches tarirt den Glasballon + der darin befindlichen Luft. Bei der Wägung legten wir auf die Wage den Glasballon + dem Dampf (aber nicht wieder die Luft); wollen wir also das wirkliche Gewicht des Dampfes finden, so dürfen wir nicht geradezu die Tara von dem Gewichte des mit

Dampf gefüllten Ballons abziehen, denn (Glas + Dampf) — (Glas + Luft) ist nicht gleich Dampf; sondern wir müssen entweder das Gewicht der Luft von der Tara abziehen, oder aber zu dem des mit Dampf gefüllten Ballons hinzufügen. — Thun wir das Letztere.

Gewicht der Luft im Ballon = 0,35595 Grm.
Gewichtszunahme des Ballons = 0,70800 »
Gewicht des Dampfes demnach = 1,06395 Grm.

Welchem Volum bei 0° und 0,760 M.M. entsprechen nun die 1,06395 Grm. Dampf?

Aus den obigen Angaben wissen wir, dass sie 295 C.C. bei 244° und 0,742 M.M. entsprechen. Ehe man die Reduction nach §. 159. machen kann, ist es nothwendig, erst folgende Correctionen anzubringen:

a) 244° des Quecksilberthermometers entsprechen nach den Versuchen von Magnus 239° wirklichen oder Luftthermometergraden (siehe Tabelle VI.),

b) Nach Dulong und Petit dehnt sich das Glas, wenn man von 0° ausgeht, für jeden Centesimalgrad um $\frac{1}{35,000}$ seines Volumens aus. Das Volumen des Ballons war demnach im Augenblick des Zuschmelzens

$$295 + \frac{295 \times 239}{35000} = 297 \text{ C.C.}$$

Machen wir jetzt die Temperatur- und Barometerstandreductionen, so erhalten wir durch den Ansatz:

$$760 : 742 = 297 : x$$

x (das sind C.C. Dampf bei 0,760 M.M. und 239°) = 290 und durch die Gleichung

$$\frac{290}{1 + (239 \times 0,00366)} = x$$

x (das sind C.C. Dampf bei 0,760 M.M. und 0°) = 154,6.

Es wiegen also nun 154,6 C.C. Camphordampf von 0° und 0,760 M.M. 1,0639 Grm. — Folglich wiegt 1 Liter (1000 C.C.) 6,882 Grm., denn:

$$154,6 : 1,0639 = 1000 : 6,882.$$

Nun wiegt aber 1 Liter Luft von 0° und 0,760 M.M. = 1,2991 Grm., folglich ist das specifische Gewicht des Camphordampfes = 5,298, denn $1,2991 : 6,882 = 1 : 5,298$.

Zweite Abtheilung.

Specieller Theil.

I. Analyse der Mineralwasser.

§. 166.

Da in der ersten Abtheilung die Grundlagen, auf welche sich die Untersuchung der Mineralwasser stützt, mit genügender Ausführlichkeit behandelt worden sind, so haben wir hier nur noch den Gang zu bezeichnen, den man bei Mineralwasseranalysen am besten einschlägt. Derselbe kann aus dem Grunde mit ziemlich grofser Genauigkeit angegeben werden, weil in Mineralwassern nur eine beschränkte Anzahl von Stoffen vorzukommen pflegt.

Die Substanzen, mit denen man in der Regel zu thun bekommt, sind folgende:

a. Basen: Kali, Natron, Lithion, Ammoniak.
Strontian, Kalk, Magnesia.
Thonerde.
Manganoxydul, Eisenoxydul.

b. Säuren: Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure.
Salpetersäure.
Chlor, Brom, Jod, Fluor, Schwefelwasserstoff.
Quellsäure und Quellsatzsäure.

c. Unverbundene Elemente: Sauerstoff, Stickstoff.

d. Indifferente organische Stoffe.

Manche von diesen Bestandtheilen kommen in den meisten Quellen in vorwaltender Menge vor, namentlich Natron, Kalk, Magnesia, zuweilen Eisen, ferner Schwefelsäure, Kohlensäure, Chlor und zuweilen Schwefelwasserstoff. — Die übrigen finden sich fast immer nur in höchst geringer Menge.

Wir theilen das Folgende ein: 1) in die Ausführung der Analyse und 2) in die Berechnung und Zusammenstellung der Resultate.

1. Ausführung der Mineralwasseranalyse.

Die Ausführung der Analyse zerfällt der Natur der Sache nach in zwei Abtheilungen, nämlich erstens in die Arbeiten, welche an der Quelle selbst zu unternehmen sind, — zweitens in die, welche im Laboratorium ausgeführt werden.

A. Arbeiten an der Quelle.

§. 167.

I. Apparat und Erfordernisse.

Im Folgenden finden sich, zur Erleichterung der Sache, die Gegenstände aufgezählt, die man haben muss, wenn man die an der Quelle vorzunehmenden Arbeiten ausführen will.

1) Ein gewöhnlicher Stechheber, Fig. 71., dessen Inhalt man dadurch genau erforscht hat, dass man ihn mit Wasser füllte und dieses in ein Messgefäfs auslaufen liefs. — Er mag 300 bis 400 Cubikcentimeter enthalten.

Fig. 71.

2) 5 Flaschen, von denen jede den Inhalt des Stechhebers etwa 1½ mal zu fassen vermag, mit guten Korkstopfen versehen. — (Enthält das Wasser Schwefelwasserstoff, so bedarf man etwa 9 solcher Flaschen.)

3) Ein gutes Thermometer. Am besten ein solches, bei dem die Grade in die Glasröhre geätzt oder geschliffen sind.

4) Aetzammoniak (welches ganz frei von kohlensaurem Ammoniak sein muss) 8—10 Unzen.

5) Chlorcalciumlösung, 6—8 Unzen.

6) Eine Lösung von arseniger Säure in Salzsäure, 2—3 Unzen.

7) Alle Arten Reagenspapiere.

8) Etwa 8 weifse Wasserflaschen von ungefähr 3 Pfund Inhalt, mit gut schliefsenden Korkstopfen.

9) Ein leerer Vitriolölballon von etwa 100 Pfund Inhalt. (Derselbe ist nur unter gewissen Bedingungen erforderlich, vergl. II. h.) —

Sollen auch die indifferenten Gase (Stickgas und Sauerstoffgas) bestimmt werden, so bedarf man ferner:

10) Einen Glasballon von bekanntem Inhalt. Er halte etwa 24 Unzen.
11) Eine Gasleitungsröhre. Dieselbe wird mittelst eines durchbohrten Korkes in den Ballon (10) luftdicht eingepasst.
12) Ein starkes Fläschchen von etwa 6 Unzen Inhalt, sammt Futteral, in welches es fest gepackt werden kann.
13) Eine kleine Wasserwanne.
14) Kalilauge.
15) Ein Dreifufs, auf welchen der Ballon (10) gestellt werden kann.
16) Eine kleine Spirituslampe.
17) Etwas Wachs.

II. Specielle Ausführung.

a) Man prüft den Geschmack und Geruch des Wassers. Zur Entdeckung sehr geringer Mengen von Riechstoffen füllt man ein Trinkglas halb mit Wasser, verschliefst es mit der Hand, schüttelt stark, nimmt die Hand weg und beobachtet dann, ob ein Geruch wahrzunehmen ist.

b) Man prüft die Reaction mit den verschiedenen Reagenspapieren und beobachtet, ob sich die Farbe, welche das Papier angenommen hat, beim Trocknen an der Luft ändert.

c) Man prüft die Temperatur des Wassers. Die Angabe derselben muss durch folgende Notizen vervollständigt werden.
   α) Datum.
   β) Temperatur der Luft.
   γ) Bemerkung, ob die Temperatur in den verschiedenen Jahreszeiten constant ist, was man meist an Ort und Stelle erfahren kann.

d) Man füllt in jede der 5 Flaschen (I. 2.) etwa 1 Unze Chlorcalciumlösung und etwa 1½ Unzen Ammoniak.

e) Man senkt den Stechheber langsam in die Quelle bis unter den Wasserspiegel, verschliefst die obere Oeffnung fest mit dem Daumen, lässt den Inhalt in eine der 5 Flaschen auslaufen und verschliefst diese sogleich fest. Auf gleiche Weise

füllt man die 4 übrigen Flaschen. — Die Korkstopfen werden alsdann der Sicherheit halber mit Schnur überbunden.

f) (Diese Operation ist nur nöthig, wenn das Wasser nach Schwefelwasserstoff riecht.) Man bringt in die 4 noch übrigen Flaschen (I. 2.) in jede eine kleine Portion der Lösung von arseniger Säure in Salzsäure und spült den Hals der Flaschen ein wenig mit reinem Wasser nach, damit keine Arsenlösung darin bleibe, die sonst den einzusenkenden Stechheber aufsen verunreinigen würde. — Alsdann bringt man in eine Flasche nach der anderen einen Stechheber voll Wasser, verkorkt fest und überbindet die Stopfen.

g) (Diese Operation ist nur nöthig, wenn man die neben Kohlensäure und Schwefelwasserstoff vorhandenen Gase bestimmen will.) Man füllt den Glasballon (I. 10.) mit Mineralwasser ganz voll, befestigt darin die ebenfalls mit Mineralwasser ganz gefüllte Gasleitungsröhre, die man dann vorn zweckmäfsig mit einem Wachskügelchen verschliefst. — Den Ballon stellt man nunmehr auf den Dreifufs; die Gasleitungsröhre lässt man in die Wasserwanne tauchen, welche mit schwacher Kalilösung gefüllt ist, und in die das ebenfalls mit derselben angefüllte Fläschchen (I. 12.) umgestürzt ist. Man nimmt jetzt das Wachskügelchen weg, bringt die Mündung der Röhre in die des Fläschchens, stellt die Weingeistlampe unter den Ballon, auf dass das Wasser zum Sieden komme, erhält es 10 Minuten darin und nimmt alsdann die Gasleitungsröhre aus der Wanne. Man lässt das Fläschchen, in welchem sich die ausgetriebenen Gase befinden, noch eine Zeit lang in der Kalilauge umgestürzt, damit die Kohlensäure vollständig von dieser aufgenommen wird, verschliefst es alsdann unter der Flüssigkeit möglichst fest mit einem guten Kork, überbindet denselben, während das Fläschchen noch verkehrt steht, bringt es alsdann in sein Futteral und transportirt es in demselben in der Weise, dass seine Mündung immer nach unten gekehrt ist.

h) Man füllt die Flaschen (I. 8.) und ferner den Ballon (I. 9.) mit Wasser an. (Das Letztere ist nicht nothwendig, wenn man Gelegenheit hat, sich etwa 100 Pfund des Wassers an Ort und Stelle in Porzellanschalen bis auf etwa 3 Pfund abdampfen zu lassen. In dem Falle füllt man das abgedampfte Wasser sammt seinem Bodensatz in eine Flasche.)

i) Man nimmt auf Alles Rücksicht, was die Quelle etwa Beson-

deres bietet, und was überhaupt für die Untersuchung von Interesse sein kann; so namentlich darauf, wieviel Wasser die Quelle liefert, — ob das Niveau constant ist, — ob sich in den Ausflussröhren ein Absatz bildet, — ob das Wasser klar ist, — welcher Formation das Gebirge angehört, in dem sie zu Tage kommt, — wie tief sie entspringt, — wie sie gefasst ist, — welches die vorwaltende Wirkung des Wassers ist u. s. w.

B. Arbeiten im Laboratorium.

I. Qualitative Analyse.

§. 168.

Bei der qualitativen Analyse pflegt man in der Regel nur auf die vorwaltenden Bestandtheile Rücksicht zu nehmen, indem die Auffindung der in sehr geringer Menge vorkommenden Substanzen zweckmäfsiger bei der quantitativen Analyse vorgenommen wird.

a) Die Nachweisung der freien Kohlensäure, wie die des Schwefelwasserstoffs*), bedarf selten besonderer Versuche, Geschmack und Geruch belehren meist über ihre Gegenwart oder Abwesenheit. Will man aber sichtbare Reactionen, so verfährt man am besten also:

α) Man fügt zu einem Theile des Wassers ein wenig Kalkwasser. Ein Niederschlag, der bei Zusatz von mehr Mineralwasser wieder verschwindet, zeigt die Gegenwart der freien Kohlensäure an.

β) Man füllt mit dem Wasser ein Proberöhrchen fast ganz voll, fügt etwas essigsaure Bleilösung zu, schüttelt, stellt das Proberöhrchen auf einen Bogen weifses Papier und sieht von oben hindurch. Ein schwarzer Niederschlag oder auch nur eine bräunliche Färbung geben die Anwesenheit des Schwefelwasserstoffs zu erkennen.

---

*) Mineralwasser, die lange in Krügen aufbewahrt worden sind, zeigen oft Geruch nach Schwefelwasserstoff, auch wenn sie im frischen Zustande ganz frei davon waren. Es rührt dies daher, dass ein Theil der schwefelsauren Salze in Berührung mit dem feuchten Korke zu Schwefelmetallen reducirt werden, aus denen alsdann die freie Kohlensäure Schwefelwasserstoff entwickelt.

b) Man kocht etwa 24 Unzen des Wassers in einem Glaskolben (besser noch in einer Platinschale) auf die Hälfte ein. — In der Regel trübt sich hierbei das Wasser, weil mit dem Entweichen der Kohlensäure die nur durch ihre Vermittlung aufgelösten Bestandtheile niederfallen. — Man filtrirt daher das Wasser und wäscht den Niederschlag mit destillirtem Wasser aus.

In Niederschlag und Filtrat hat man jetzt vornehmlich auf folgende Stoffe Rücksicht zu nehmen:

Im Niederschlag auf	Im Filtrat auf
Kohlensauren Kalk,	Natron, Kali, Kalk, Magnesia,
Kohlensaure Magnesia,	Schwefelsäure, Chlor, Jod,
Eisenoxyd.	Brom.

c) Untersuchung des in b. genannten Niederschlages.

Man löst denselben in Salzsäure (Aufbrausen zeigt Kohlensäure). Von der Lösung versetzt man einen Theil mit Ferrocyankalium, den Rest mit Ammoniak. Blauer Niederschlag mit jenem, bräunlichrother mit diesem zeigt Eisen. (Ist der durch Ammoniak entstehende Niederschlag nicht braunroth, sondern blassgelb, so hat man Ursache, auf Thonerde oder auf Phosphorsäure zu schliefsen und bei der quantitativen Analyse darauf Rücksicht zu nehmen. — Die mit Ammoniak versetzte Flüssigkeit wird, wenn nöthig nach vorhergegangenem Filtriren, mit oxalsaurem Ammoniak auf Kalk, und die von dem oxalsauren Kalk abfiltrirte Flüssigkeit mit phosphorsaurem Natron auf Magnesia geprüft. —

d) Untersuchung des in b. erhaltenen Filtrats.

α) Man prüft die Reaction desselben. Ist sie stark alkalisch, so hat man Ursache, ein kohlensaures Alkali anzunehmen, — möglicher Weise auch ein alkalisches Schwefelmetall. In letzterem Falle würde das Wasser durch Bleilösung geschwärzt werden. Eine schwach alkalische Reaction kann das Wasser auch zeigen, wenn kein kohlensaures Alkali oder alkalisches Schwefelmetall zugegen ist; nämlich dann, wenn es Chlormagnesium enthält, da dieses beim Kochen sich theilweise mit Wasser in der Art umsetzt, dass Salzsäure entweicht, und basisches Chlormagnesium gelöst bleibt. Um nun über die Abwesenheit oder Gegenwart von kohlensaurem

Alkali nicht im Zweifel zu bleiben, dampft man einen Theil des Filtrats bis fast zur Trockne ein, mischt Säure zu und beobachtet, ob Kohlensäure unter Aufbrausen entweicht.

β) Man prüft ein Theilchen, nachdem man es mit Salzsäure sauer gemacht hat, mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure.

γ) Man prüft ein Theilchen, nach Ansäuerung mit Salpetersäure, mit Silberlösung auf Chlor.

δ) Man versetzt eine Portion mit Salmiak, dann mit oxalsaurem Ammoniak. Ein Niederschlag zeigt Kalk an. Man filtrirt denselben ab.

ε) Von dem in δ. erhaltenen Filtrat prüft man ein Theilchen mit phosphorsaurem Natron unter Ammoniakzusatz auf Magnesia.

ζ) Den Rest des in δ. erhaltenen Filtrats verdampft man zur Trockne, glüht, bis alle Ammoniaksalze entwichen sind, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, fällt mit Barytwasser die Magnesia, sowie die Schwefelsäure aus, filtrirt, entfernt den Barytüberschuss durch kohlensaures Ammoniak, filtrirt, dampft zur Trockne ein, glüht den Rückstand und prüft ihn auf Natron durch die Alkoholflamme, auf Kali mittelst Platinchlorids.

η) Zur sicheren Prüfung auf Jod und Brom ist es, wenigstens in den meisten Fällen, absolut nothwendig, dass man gröfsere Mengen von Wasser eindampft. Die rückständige Flüssigkeit prüft man alsdann auf Jod — mit Stärkekleister unter höchst vorsichtigem Zusatz von Chlorwasser, — auf Brom durch Schütteln mit Chlorwasser und Aether, Abdampfen der Aetherlösung (welche bei Anwesenheit von Brom gelb sein wird) über Kalilauge, Glühen des Rückstandes, Erhitzen desselben in einem mit Kühlröhre versehenen Retörtchen unter Zusatz von etwas Braunstein und Schwefelsäure, und Auffangen des erst übergehenden Destillats in, etwas feuchtes Amylum enthaltenden, Proberöhrchen, welche dann zugeschmolzen und verkehrt gestellt werden, vgl. Anleit. zur qual. Analyse.

II. Quantitative Analyse.

§. 169.

Der Gang, den man bei der quantitativen Analyse der Mineralwasser zu befolgen hat, ist verschieden je nach der Abwesen-

heit oder Gegenwart von kohlensaurem Alkali. Da er bei alkalischen Wassern einfacher ist, so wollen wir zuerst den Gang bei nicht alkalischen betrachten, weil darin der für jene schon fast völlig enthalten ist, und zwar gehen wir dabei von der Annahme aus, dass alle Stoffe vorhanden sind, welche in der Regel neben einander in salinischen Wassern vorzukommen pflegen. — Alsdann soll darauf aufmerksam gemacht werden, inwiefern bei alkalischen Wassern der Gang sich anders gestaltet, sowie was bei der Analyse von Schwefelwassern zu bemerken ist.

Der eigentlichen Analyse lässt man gewöhnlich vorangehen die

Bestimmung des specifischen Gewichtes.

Man bringt eine Flasche Mineralwasser und eine Flasche destillirtes Wasser auf gleiche Temperatur und bestimmt dieselbe. — Man füllt alsdann ein mit einem Glasstopfen gut verschliefsbares Fläschchen von etwa 100 Grm. Inhalt, nachdem man es leer gewogen hat, zuerst mit dem destillirten Wasser und wägt, dann mit dem Mineralwasser und wägt wieder. Der Quotient, welchen man erhält, wenn man mit dem Gewichte des Wassers in das Gewicht des Mineralwassers dividirt, ist das specifische Gewicht des letzteren.

Die Quantitäten, welche zu den einzelnen Bestimmungen verwendet werden, kann man entweder geradezu durch Wägung bestimmen, oder man kann sie messen, indem man das bei Bestimmung des specifischen Gewichtes benutzte Fläschchen als Maafs anwendet. Ich ziehe das Wägen vor. — Aufser dem unveränderten Mineralwasser muss man, um sämmtliche Bestandtheile bestimmen zu können, auch die durch Abdampfen von etwa 100 Pfund Wasser erhaltene Mutterlauge sammt dem Niederschlage, der sich darin gebildet hat, haben. — Hat man sie nicht bei der Quelle bereiten lassen, so ist es nothwendig, mit dem Abdampfen des in dem grofsen Ballon enthaltenen Wassers sogleich zu beginnen. Es geschieht am besten in ächten Porzellanschalen über Weingeistlampen.

1. Bestimmung des Gesammtquantums der fixen Bestandtheile.

Man erwärmt 200—300 Grm. des Mineralwassers in einem hohen, mit einer Glasplatte bedeckten Becherglase im Sandbad ge-

linde, bis alle freie Kohlensäure ausgetrieben ist, bringt alsdann das Wasser sammt etwaigem Niederschlag sorgfältig in eine kleine gewogene Platinschale, dampft im Wasserbade zur Trockne ein, trocknet den Rückstand im Luft- oder Oelbade bei etwa 150°, bis sein Gewicht bei wiederholten Wägungen constant bleibt, und bestimmt dieses*).

2. Bestimmung des Chlors, Jods und Broms zusammen.

Man säuert etwa 100 Grm. des Wassers mit Salpetersäure an, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmt den Niederschlag nach §. 107. I. a.

3. Bestimmung der Totalmenge des Kalkes, — der Magnesia, — des Eisens, — der Kieselsäure.

Man bringt etwa 800 Grm. Wasser in einen geräumigen Glaskolben, versetzt mit etwas Salpetersäure, erhitzt, bis alle Kohlensäure ausgetrieben ist, und verdampft alsdann in einer Schale von ächtem Porzellan im Wasserbade zur Trockne. Den Rückstand erhitzt man im Sandbade, bis alle Feuchtigkeit ausgetrieben ist, digerirt ihn dann mit Salzsäure, setzt Wasser zu und bestimmt die Kieselsäure nach §. 106. II. a. Aus dem Filtrat fällt man das Eisen durch Ammoniak (§. 122. b. 4.), sodann den Kalk durch kleesaures Ammoniak, endlich die Magnesia durch phosphorsaures Natron (§. 117. 6. a.). — Fällt der Eisenniederschlag nicht schön braunroth aus, hat man demnach Grund, auf Thonerde oder Phosphorsäure zu schliefsen, so löst man ihn nach dem Auswaschen in Salzsäure, fällt die Lösung mit kaustischem Kali, das man etwas im Ueberschuss zusetzt, filtrirt, wäscht aus, löst in Salzsäure, setzt Ammoniak im Ueberschuss, dann Schwefelammonium zu und bestimmt im Schwefeleisen das Eisen nach §. 85. b.; — im alkalischen Filtrat aber etwaige Thonerde nach §. 123. A. a.

---

*) Die Quantität des Chlormagnesiums erleidet bei dieser Operation eine kleine Verminderung, indem sich ein Theilchen mit Wasser in der Weise umsetzt, dass Salzsäure entweicht und Magnesia zurückbleibt. Dieselbe ist jedoch so unbedeutend, dass man sie getrost vernachlässigen kann. — Will man dies nicht, so kann man das Wasser mit einer gewogenen Quantität geglühten kohlensauren Natrons abdampfen.

4. Bestimmung des Kalkes, der Magnesia und des Eisens in dem beim Kochen entstehenden Niederschlage, sowie des Kalkes und der Magnesia im gekochten Wasser.

Man kocht 600—800 Grm. des Wassers in einem Glaskolben etwa eine Stunde lang, indem man von Zeit zu Zeit das verdunstete Wasser durch destillirtes ersetzt. (Gebraucht man diese Vorsicht nicht, so muss man fürchten, dass mit den kohlensauren Erden Gyps niederfällt.) Alsdann filtrirt man den Niederschlag ab, und wäscht ihn aus.

Im Filtrat trennt und bestimmt man Kalk und Magnesia nach §. 117. 6. a. —

Den Niederschlag löst man in verdünnter Salzsäure, erhitzt mit etwas Salpetersäure und bestimmt in der Lösung Eisen, Kalk und Magnesia wie in 3.

5. Bestimmung der Alkalien.

Man kocht etwa 600 Grm. des Wassers in einem Glaskolben vorsichtig auf 400 Grm. ein, versetzt, ohne zu filtriren, mit überschüssigem Barytwasser, filtrirt, fällt den Barytüberschuss und den Kalk durch kohlensaures Ammoniak (§. 74. 2. a.), filtrirt, verdampft zur Trockne, glüht den Rückstand (§. 71. 3.), wägt ihn und trennt Natron und Kali (soferne letzteres vorhanden) nach §. 115. 1. a.

6. Bestimmung der Schwefelsäure.

Man säuert etwa 600 Grm. des Wassers mit Salzsäure an, setzt Chlorbaryum zu, lässt 24 Stunden absitzen, filtrirt und bestimmt den schwefelsauren Baryt nach §. 74. 1. a.

7. Bestimmung der Kohlensäure im Ganzen.

Man filtrirt die Niederschläge, welche in den an der Quelle mittelst des Stechhebers gefüllten, Chlorcalcium und Ammoniak enthaltenden Flaschen enthalten sind, gesondert auf gewogenen Filtern ab (sind die Niederschläge stark, so genügt es, die von 3 Flaschen in Arbeit zu nehmen), trocknet sie bei 100° und wägt sie. Sind die Bestimmungen gut gemacht worden, so dürfen die Gewichte der einzelnen Niederschläge nur wenig von einander abweichen. Man nimmt alsdann das arithmetische Mittel als das richtigste an. — Die Niederschläge werden jetzt zusammengerieben. Sodann bestimmt man in 2 oder 3 Portionen des Gemen-

ges den Gehalt an Kohlensäure nach §. 105. b. β. bb., nimmt aus den Bestimmungen das Mittel und berechnet die erhaltene Kohlensäure auf die ganze Menge des abfiltrirten Niederschlages, oder was dasselbe ist, auf die Quantität des Wassers, von dem dieser herstammt. — Da man diese Quantität aber nur dem Volumen nach kennt, und das Mineralwasser ein gröfseres specifisches Gewicht hat, als reines Wasser, so muss man die Anzahl der Cubikcentimeter erst mit dem gefundenen specifischen Gewichte multipliciren, um die Quantität der Gramme zu erfahren, denen die Cubikcentimeter entsprechen.

8. Bestimmung des Jods und Broms.

Beide Bestandtheile werden in der Mutterlauge bestimmt, und zwar das Jod mittelst Palladiumchlorürs, das Brom auf indirecte Weise. — Da eine vollständige Ausfällung des Jods als Palladiumjodür nicht gelingt, wenn neben der Jodverbindung sehr grofse Mengen von Chlormetallen, namentlich Chlorcalcium und Chlormagnesium in Lösung sind, so muss man, um auch in diesen Fällen seinen Zweck zu erreichen, also verfahren:

Man filtrirt die Mutterlauge von dem Bodensatz ab, wäscht diesen aus, fügt das Waschwasser zum Filtrat, mischt beides und wägt es. Da man weifs, welcher Menge Mineralwasser diese Flüssigkeit im Ganzen entspricht, so weifs man auch, welcher Menge Wasser ein bestimmter Theil entspricht. —

Man verdampft etwa 1000 Grm. der concentrirten Flüssigkeit zur Entfernung des aufgelösten Kalkes und der Magnesia mit kohlensaurem Natron zur Trockne, zieht den Rückstand wiederholt mit Alkohol von etwa 85 Procent aus, bis die zuletzt erhaltenen Auszüge nicht die geringste Reaction auf Jod mehr geben, — verdampft den alkoholischen Auszug zur Trockne, extrahirt den Rückstand wiederum vollständig mit Alkohol, verdampft die alkoholische Lösung zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf und fällt das Jod nach §. 109. I. mit Palladiumchlorür. — Die von dem Palladiumjodür abfiltrirte Flüssigkeit fällt man nach Zusatz von Salpetersäure mit salpetersaurem Silberoxyd vollständig aus, bestimmt den Niederschlag, welcher neben viel Chlorsilber alles Brom als Bromsilber enthält, nach §. 107. I. a. und ermittelt alsdann die Menge des darin befindlichen Broms nach §. 133. 1. β. —

9. Entdeckung und Bestimmung des Lithions.

Man dampft etwa 400 Grm. der durch Filtriren der Mutterlauge (siehe 8.) erhaltenen Flüssigkeit unter Zusatz von überschüssigem kohlensauren Natron kochend zur Trockne ein, behandelt den Rückstand mit kochendem Wasser, filtrirt, versetzt die Lösung mit phosphorsaurem Natron, verdampft zur Trockne, behandelt den Rückstand mit kaltem Wasser, filtrirt das ungelöst bleibende phosphorsaure Natron-Lithion ab, wäscht es mit kaltem Wasser nicht zu lange aus, trocknet und glüht es. Ehe man den gewogenen Rückstand als phosphorsaures Natron-Lithion anerkennt, überzeugt man sich von seiner Reinheit durch das Löthrohr *).

10. Entdeckung und Bestimmung des Manganoxyduls, der Thonerde und des Strontians.

Man trocknet den beim Abfiltriren der Mutterlauge erhaltenen Niederschlag im Wasserbade und wägt ihn. Da man die Quantität des Wassers kennt, von dem er herstammt, so kennt man auch die, welcher ein beliebiger Theil des Niederschlages entspricht. —

---

*) Das phosphorsaure Natron-Lithion stellt ein weifses, leichtes, in kaltem Wasser sehr schwer, — in heifsem etwas leichter, — in Wasser, welches phosphorsaures Natron gelöst enthält, fast gar nicht auflösliches Pulver dar. (Nach Brandes erfordert es 1400 Theile Wasser von 15°, 1233 von 60° und 951 Theile von 100° zur Lösung.) — Es schmilzt vor dem Löthrohr auf Platindraht ziemlich leicht zu einer durchsichtigen Kugel, die beim Erstarren weifs, undurchsichtig und krystallinisch wird. Auf Kohle geschmolzen zieht es sich in dieselbe. Mit kohlensaurem Natron schmilzt es am Platindraht zu einer klaren, beim Erkalten unklar werdenden Masse zusammen. Hierdurch unterscheidet es sich namentlich von den phosphorsauren Erdsalzen. Es enthält kein Wasser und verändert somit beim Glühen seine Zusammensetzung nicht. Was seine Formel betrifft, so ist dieselbe nach Rammelsberg (Poggend. Annal. LXVI. 79—91) nicht, wie man bisher annahm (nach dem Glühen), PO_5,NaO,LiO, — sondern PO_5, 3RO, d. h. auf 1 Aequiv. PO_5 kommen 3 Aequiv. Basis, und da das Natron und Lithion in dem Salze sich als isomorphe Substanzen vertreten, so sind die Mengenverhältnisse der einzelnen Basen veränderlich. — Das Doppelsalz eignet sich somit nur zur Abscheidung und Erkennung, nicht aber zur Gewichtsbestimmung des Lithions, und man ist deshalb genöthigt, wenn man wirklich genaue Resultate wünscht, das abgeschiedene Salz zu analysiren. Die Phosphorsäure trennt man zu dem Behufe von den Alkalien nach §. 101. II. a. γ., und Natron und Lithion als Chloride durch absoluten Alkohol, der Chlorlithium, nicht aber Chlornatrium löst.

Man löst etwa den vierten Theil desselben in Salzsäure auf, übersättigt die Lösung mit Ammoniak, setzt Schwefelammonium zu und filtrirt den Niederschlag, der neben Schwefeleisen Schwefelmangan und Thonerde enthält, ab. Man löst denselben nach dem Auswaschen in Salzsäure, erhitzt mit Salpetersäure und trennt die Thonerde vom Eisen und Mangan durch Kali (§. 123. A. a.), — Eisen und Mangan aber durch bernsteinsaures Ammoniak (§. 124. 1. α.). — In der von den Schwefelmetallen abfiltrirten Flüssigkeit fällt man etwa vorhandenen Strontian mit Gypslösung.

11. Entdeckung und Bestimmung der Phosphorsäure.

Man löst ein zweites Viertel des in 10. genannten Niederschlages in Salzsäure und bestimmt in der Lösung die Phosphorsäure nach §. 101. II. d. α.

12. Entdeckung des Fluors.

Man löst ein drittes Viertel des in 10. genannten Niederschlages in Salzsäure, fällt die Lösung mit Ammoniak, filtrirt den Niederschlag ab, wäscht ihn aus und prüft ihn durch Erwärmen mit Schwefelsäure in einem mit einer Glasplatte bedeckten Platintiegel auf Fluor.

13. Entdeckung und Bestimmung des Ammoniaks.

Man dampft 3000 bis 4000 Grm. Wasser unter Zusatz von etwas Salzsäure bei 80—90° ein, bringt den Rückstand in einen geräumigen Kolben, mischt Natronlauge im Ueberschuss zu, erhitzt den Inhalt des Kolbens längere Zeit hindurch zum Kochen, leitet den entweichenden Wasserdampf durch verdünnte Salzsäure, welche sich in einem mit kaltem Wasser umgebenen Kolben befindet, und bestimmt endlich in dieser das Ammoniak nach §. 73. 2. α.

14. Entdeckung und Bestimmung der Quellsäure und der Quellsatzsäure.

Man kocht das letzte Viertel des in 10. genannten Niederschlages mit Kalilauge etwa eine Stunde lang, filtrirt, säuert das Filtrat mit Essigsäure an und setzt neutrales essigsaures Kupferoxyd zu. Entsteht ein bräunlicher Niederschlag, so ist er quellsatzsaures Kupferoxyd (welches nach Mulder veränderliche

Mengen von Ammoniak enthält, und dessen Gehalt an Kupferoxyd, bei einer Bestimmung, nach vorhergegangenem Trocknen bei 140°, 42,8 Procent betrug). Die von dem Niederschlag abfiltrirte Flüssigkeit wird mit kohlensaurem Ammoniak versetzt, bis die grüne Farbe sich in eine blaue verwandelt hat, dann erwärmt. Entsteht ein bläulichgrüner Niederschlag, so ist er quellsaures Kupferoxyd, welches, bei 140° getrocknet, nach einer Bestimmung Mulder's 74,12 Procent Kupferoxyd enthält*).

15. Entdeckung und Bestimmung der sogenannten organischen, extractiven Materie.

Fast alle Mineralwasser geben, wenn man gröfsere Mengen kocht, filtrirt und eindampft, einen Rückstand, welcher beim Erhitzen sich bräunt und schwärzt. Findet dies Statt, so führt man in der Analyse die Ursache dieses Verhaltens unter obigem Namen an. Will man die Menge des Extractivstoffs bestimmen, so dampft man einen gewogenen Theil der filtrirten Mutterlauge mit kohlensaurem Natron zur Trockne ein, kocht den Rückstand mit Wasser, filtrirt, verdampft die Lösung und trocknet den Rückstand scharf (bei 140°), bis er keine Gewichtsverminderung mehr zeigt. Alsdann glüht man ihn gelinde, bis die eintretende Schwärzung wieder verschwunden ist. Der Gewichtsunterschied zwischen dem getrockneten und geglühten Rückstande giebt die Menge des Extractivstoffs an — Zuweilen sind ihm Substanzen von harzartiger Beschaffenheit beigemischt. In dem Fall erschöpft man den Rückstand mit Alkohol, mischt Wasser zu und verdampft den Alkohol, wobei sich der harzartige Theil des Extractivstoffs als unlöslich abscheidet.

16. Bestimmung der weiteren im Wasser enthaltenen unverbundenen Gase.

Stellt man sich auch die genaue Bestimmung der weiteren im Wasser gelösten Gase zur Aufgabe, so bringt man das nach §. 167. II. g. aufgefangene Gasgemenge, welches in der Regel nur Sauerstoffgas und Stickgas, vielleicht auch etwas Sumpfgas enthält, unter Wasser in ein Messrohr und notirt sein Gesammtvolum. — Man bestimmt alsdann den Gehalt an Sauerstoff, indem man ihn durch mit Salzsäure befeuchtetes Kupfer nach §. 187.

*) Näheres über Quellsäure und Quellsatzsäure ergiebt die Arbeit Mulder's, Journal für prakt. Chem. XXXII. S. 321—344.

wegnimmt. — Zum Gasrückstand, den man erst wiederum misst, leitet man etwas Chlorgas und lässt das Gasgemenge eine Zeit lang bei Tageslicht stehen. Hierdurch setzt sich etwa vorhandenes Sumpfgas (CH_2) unter Mitwirkung von 2 HO mit 4 Aequiv. Chlor so um, dass 4 ClH und CO_2 entstehen. Man bringt jetzt die Röhre in neues reines Sperrwasser, und schiebt ein an einem gebogenen Drahte befestigtes Stängelchen Aetzkali rasch in die Röhre hinauf bis über das Sperrwasser. Wenn sich keine Abnahme des Gasvolumens mehr zeigt, zieht man den Draht sammt dem Kali heraus und misst das zurückgebliebene Stickgas. — Die Quantität des Sumpfgases ergiebt sich, wenn man das Volum des Sauerstoffs sammt dem des Stickstoffs von dem Gesammtvolum abzieht.

Modificationen des angegebenen Ganges, welche durch die Anwesenheit eines fixen kohlensauren Alkali's bedingt werden.

§. 170.

In einem Mineralwasser, welches kohlensaures Alkali enthält, kann kein an und für sich lösliches Kalk- und Magnesiasalz enthalten sein, sondern aller Kalk und alle Magnesia, welche man findet, hat man als durch Vermittelung von Kohlensäure gelöste kohlensaure Salze zu betrachten, wenngleich beim Kochen des Wassers nicht alle Magnesia aus dem Wasser niedergeschlagen wird, indem sich stets ein wenig des Doppelsalzes von kohlensaurem Natron mit kohlensaurer Magnesia bildet. Man bestimmt daher am besten Kalk und Magnesia, sammt Eisen und Kieselsäure wie in §. 169 3.

Die Bestimmung des kohlensauren Alkali's oder richtiger, der an Alkalien zu einfach kohlensauren Salzen gebundenen Kohlensäure, vollbringt man am besten also:

Man kocht 300 bis 400 Grm. des Wassers längere Zeit, filtrirt und wäscht den Niederschlag mit heifsem Wasser aus. Filtrat und Waschwasser mischt man genau, theilt das Ganze in 2 gleiche Theile und bestimmt im einen das Chlor nach Zusatz von Salpetersäure auf die gewöhnliche Art. — Die andere Hälfte versetzt man mit reiner Salzsäure bis zur deutlich sauren Reaction, dampft ab, glüht den trocknen Rückstand gelinde, nimmt ihn mit Wasser auf, und bestimmt auch in dieser Lösung den Gehalt an Chlor. Es leuchtet ein, dass man bei dieser zweiten Bestimmung mehr be-

kommen muss, als bei der ersten, und zwar entspricht je 1 Aequiv. mehr erhaltenes Chlor einem Aequivalent an Alkali gebunden gewesener Kohlensäure.

Was die Bestimmung der Alkalien im Ganzen betrifft, so verfährt man am besten also. Man kocht das Wasser unter Zusatz von Chlorbaryum eine Zeit lang, setzt dann noch etwas Barytwasser zu und filtrirt nach einiger Zeit. Das Filtrat fällt man mit kohlensaurem Ammoniak. Die von dem niedergeschlagenen kohlensauren Baryt abfiltrirte Flüssigkeit liefert, abgedampft, die Alkalien im Ganzen als Chlormetalle.

Modification des angegebenen Ganges, welche durch die Anwesenheit von Schwefelwasserstoff oder einer Schwefelverbindung bedingt wird.

§. 171.

In einem nach Schwefelwasserstoff riechenden Wasser kann, wenn es nicht alkalisch reagirt, nur freier Schwefelwasserstoff vorhanden sein. Reagirt es aber alkalisch, so kann es neben diesem ein alkalisches Schwefelmetall enthalten.

Die Bestimmung des Schwefels im Ganzen ist nicht mit Schwierigkeiten verbunden. Man filtrirt das nach §. 167. II. f. erhaltene Arsensulfür ab, wäscht es aus, trocknet und wägt es, vgl. §. 111. I. α.

Die in Vorschlag gekommenen Methoden, welche die Bestimmung des gebundenen Schwefels neben freiem Schwefelwasserstoff zum Zwecke haben, lassen so viel zu wünschen übrig, dass ich hier eine neue Methode in Vorschlag bringe, wenngleich ich noch nicht Gelegenheit gehabt habe, sie praktisch zu prüfen.

Nachdem man den Schwefel nach der oben angeführten Weise einmal im Ganzen bestimmt hat, bestimmt man in einer zweiten Portion des Wassers den freien Schwefelwasserstoff also:

Man digerirt das Wasser in einem Glasballon mit überschüssiger reiner Magnesia längere Zeit. Hierdurch wird der freie Schwefelwasserstoff, nicht minder die freie Kohlensäure gebunden. Man kocht jetzt den Inhalt des Ballons längere Zeit und leitet den entweichenden Wasserdampf, welcher von dem freien Schwefelwasserstoff begleitet ist, in eine mit Kali übersättigte Auflösung von arseniger Säure in Salzsäure, welche durch Umgeben mit kaltem Wasser kalt gehalten wird. In dieser bestimmt man alsdann das gebildete Schwefelarsen nach §. 111.

II. 2. b. α. bb. Der gebundene Schwefel ergiebt sich aus der Differenz der beiden Schwefelbestimmungen. — Dieses Verfahren beruht, wie leicht zu ersehen, darauf, dass sowohl Schwefelwasserstoffschwefelnatrium beim Kochen in Schwefelnatrium und Schwefelwasserstoff zerfällt (Guéranger), als auch, dass eine Lösung von Schwefelmagnium beim Kochen in Magnesia und Schwefelwasserstoff zerfällt (Berzelius).

2. Berechnung der Mineralwasseranalyse, Controlirung und Zusammenstellung der Resultate.

§. 172.

Die nach 1. gefundenen Resultate sind, wie man leicht ersieht, unmittelbare Ergebnisse directer Versuche. Sie sind in keiner Art abhängig von theoretischen Ansichten, welche man über die Verbindungsweise der Bestandtheile unter einander haben kann. — Da solche mit der Entwicklung der Chemie sich umgestalten können, so ist es absolut nothwendig, dass in dem Bericht über eine Mineralwasseranalyse vor Allem die directen Resultate sammt den Methoden, nach denen sie erhalten wurden, mitgetheilt werden. Alsdann hat die Analyse für alle Zeiten Werth.

Was die Principien betrifft, nach denen man in der Regel die Säuren und Basen zu Salzen zusammenstellt, so geht man von der Ansicht aus, dass die Basen und Säuren nach ihren relativen Verwandtschaften verbunden sind, d. h. man denkt sich die stärkste Basis mit der stärksten Säure verbunden u. s. w., nimmt jedoch hierbei gleichzeitig Rücksicht auf die gröfsere oder geringere Löslichkeit der Salze, welche, wie bekannt, auf die Verwandtschaftsäufserungen von Einfluss ist. So denkt man sich, wenn im gekochten Wasser Kalk, Kali und Schwefelsäure enthalten ist, zuerst die Schwefelsäure an Kalk gebunden etc. — Es lässt sich jedoch nicht leugnen, dass hierbei einige Willkühr im Spiele ist, und dass somit je nach der Art der Berechnung aus denselben directen Resultaten, verschiedene Berechnungsresultate erhalten werden können. —

Es läge aber offenbar im Interesse der Sache, über die Art der Zusammenstellung sich zu verständigen, weil sonst die Vergleichung zweier Mineralwasser mit den gröfsten Schwierig-

keiten verbunden ist. Ehe dieses geschehen, kann eine Vergleichung nur mit den unmittelbaren Ergebnissen vorgenommen werden. —

Darüber, glaube ich, könnte man sich vor Allem vereinbaren, dass man die Salze alle im wasserfreien Zustande aufführt, ferner die kohlensauren Salze als neutrale, alle mehr vorhandene Kohlensäure aber als freie Kohlensäure.

Um die Grundsätze, welche mir bei der Zusammenstellung die richtigsten scheinen, und ferner die Art, nach welcher man die erhaltenen Resultate zu controliren vermag, möglichst klar zu machen, wähle ich das folgende Beispiel.

Bonifaciusbrunnen zu Salzschlirf*).

a. *Directe Ergebnisse der Analyse in Procenten.*

Specifisches Gewicht = 1,011164.

1) Gesammtquantum der fixen Bestandtheile: 1,3778 Proc.
2) Chlor, Jod und Brom zusammen: 2,8071 Proc. Silberniederschlag.
3) Totalmenge des Kalkes, der Magnesia, des Eisens und der Kieselsäure:
   a. Kalk 0,10442 Proc.
   b. Kieselerde 0,00114 Proc.

   (Magnesia und Eisen wurden nicht im Ganzen bestimmt.)
4) Kalk, Magnesia und Eisen in dem beim Kochen entstandenen Niederschlage.
   a. Kalk 0,03642 Proc.
   b. Magnesia 0,00041 Proc.
   c. Eisenoxyd 0,00066 Proc.

   Kalk und Magnesia in dem gekochten und filtrirten Wasser.
   a. Kalk 0,064724 Proc.
   b. Magnesium 0,028855 Proc.

---

*) Vgl. Fresenius und Will, chemische Untersuchung der Mineralquelle zu Salzschlirf im Fuldaischen, (Annal. der Chem. u. Pharm. LII. 66.). — Um ein Vergleichen des hier Gegebenen mit der Originalabhandlung nicht zu erschweren, und da die Differenzen so gering sind, habe ich die Resultate in diesem Beispiel gelassen, wie sie gedruckt stehen, d. h. ich habe sie nicht nach den berichtigten Atomgewichten umgerechnet.

5) Alkalien:
   a. Kali 0,00865 Proc.
   b. Natron 0,54783 Proc.
6) Schwefelsäure: 0,10853 Proc.
7) Kohlensäure im Ganzen: 0,194301 Proc.
8) Brom und Jod:
   a. Brom 0,000402 Proc.
   b. Jod 0,000447 Proc.

Die übrigen Bestandtheile als Lithium, Phosphorsäure, Manganoxydul, Quellsäure, Quellsatzsäure und extractive Materie wurden nicht dem Gewichte nach bestimmt.

b. *Berechnung.*

α) Von den beim Kochen niederfallenden Salzen hat man anzunehmen, dass sie als Carbonate vorhanden und durch freie Kohlensäure gelöst waren

1) 0,00066 Eisenoxyd entsprechen 0,00096 kohlensaurem Eisenoxydul, welche enthalten 0,00038 Kohlensäure.
2) 0,03642 Kalk entsprechen 0,06533 kohlensaurem Kalk, welche enthalten 0,02891 Kohlensäure.
3) 0,00041 Magnesia entsprechen 0,00085 kohlensaurer Magnesia (MgO, CO_2), welche enthalten 0,00044 Kohlensäure. —

β) Da wir nun die Quantität der Kohlensäure im Ganzen, und ferner die der gebundenen Kohlensäure kennen, so ergiebt sich die Quantität der freien aus der Differenz, nämlich:

Gesammtmenge der Kohlensäure . .		0,194301
Gebundene Kohlensäure		
an Kalk	0,02891	
an Magnesia . . .	0,00044	
an Eisenoxydul . .	0,00038	
zusammen		0,029730
bleibt freie Kohlensäure		0,164571

γ) Die Schwefelsäure verbinden wir zuerst mit Kalk, den Rest mit Kali, und, soferne nochmals ein Rest bleibt, diesen mit Natron.

1) Im gekochten Wasser sind enthalten 0,064724 Kalk. Diese binden 0,09261 Schwefelsäure zu 0,15733 schwefelsaurem Kalk.

2) 0,00865 Kali binden 0,00737 Schwefelsäure zu 0,01602 schwefelsaurem Kali.

3) Totalquantum der Schwefelsäure 0,10853
davon sind gebunden
an Kalk 0,09261
an Kali 0,00737
zusammen 0,09998
Rest 0,00855,
welche binden Natron 0,00666 zu 0,01521 schwefelsaurem Natron.

δ) Alles übrige Natron ist offenbar als Chlornatrium zugegen.
Gesammtquantität des Natrons . 0,54583
Davon sind gebunden an SO_3 . . 0,00666
Rest 0,53917.
Diese entsprechen 0,40123 Natrium, welche binden 0,61040 Chlor zu 1,01163 Chlornatrium.

ε) Alles Jod und Brom ist offenbar als an Magnesium gebunden anzunehmen, und der Rest des Magnesiums als Chlormagnesium.

1) 0,000447 Jod binden 0,000044 Magnesium zu 0,000491 Jodmagnesium.

2) 0,000402 Brom binden 0,000065 Magnesium zu 0,000467 Brommagnesium.

3) Totalmenge des im gekochten Wasser enthaltenen Magnesiums . . . . . 0,028855.
Davon sind gebunden
an Jod 0,000044
an Brom . . . 0,000065
zusammen 0,000109
Rest 0,028746,
welche verbunden sind mit 0,080220 Chlor zu 0,108966 Chlormagnesium.

c. *Controlen.*

I. Die Summe des Kalkes im gekochten Wasser und in dem beim Kochen entstandenen Niederschlage muss gleich, oder doch nahezu gleich sein der Totalquantität des Kalkes.
Totalquantität 0,10442
An Kohlensäure gebunden . 0,03642
An Schwefelsäure gebunden . 0,06472
in Summa 0,10114

II. Die Quantität Chlor, welche direct gefunden wurde, muss übereinstimmen mit der Summe des Chlors, welches im Chlornatrium und Chlormagnesium enthalten ist.

Die Quantität des Chlor-Brom-Jodsilbers beträgt 2,807100.

Davon geht ab die 0,000491 Jodmagnesium entsprechende Menge Jodsilber, nämlich	0,000828	
Ferner die 0,000467 Brommagnesium entsprechende Menge Bromsilber, nämlich	0,000958	
	zusammen	0,001786
	Rest	2,805314
entsprechend Chlor		0,69202
Nach δ. ist an Natrium gebunden .	0,61040	
Nach ε. ist an Magnesium gebunden.	0,08022	
	Summa	0,69062

III. Die Totalmenge der fixen Bestandtheile muss übereinstimmen mit der Summe der einzelnen Bestandtheile. (Hierbei ist das Eisen als Eisenoxyd aufzuführen, da es als solches im Rückstande enthalten ist.)

Totalquantität der fixen Bestandtheile = 1,37780

Die Einzelbestimmungen ergaben:

Kohlensauren Kalk . .	0,06533	
» Magnesia .	0,00085	
Schwefelsauren Kalk . .	0,15733	
» Kali . .	0,01602	
» Natron .	0,01521	
Chlornatrium	1,01163	
Chlormagnesium . . .	0,10896	
Jodmagnesium	0,00049	
Brommagnesium . . .	0,00047	
Eisenoxyd	0,00066	
Kieselerde	0,00114	
	zusammen	1,37809.

d. *Zusammenstellung.*

Die Zusammenstellung macht man am besten in zweifacher Art, indem man einmal angiebt, wieviel in 100 (oder auch in 1000 oder 10,000, dies kommt auf Eins heraus) Theilen Wasser, Theile der Bestandtheile enthalten sind, und ferner wieviel ein

Pfund Wasser Bestandtheile, in Granen ausgedrückt, enthält (1 Pfund = 7680 Gran).

Die Rubriken, unter die man die einzelnen Bestandtheile zweckmäfsig bringt, sind folgende:

A. Fixe Bestandtheile:

a. in wägbarer Menge vorhandene:
b. in unwägbarer Menge vorhandene:

B. Flüchtige Bestandtheile.

Die Kohlensäure (überhaupt die Gasarten) pflegt man aufserdem auch auf Volumina (bei der ersten Zusammenstellung Cubikcentimeter, bei der zweiten Cubikzolle [1 Pfund Wasser = 32 Cubikzolle]) zu berechnen und zwar legt man dabei die Temperatur der Quelle zu Grund.

Als ähnlich ausgeführte Beispiele der Berechnung und Controlirung der Resultate bei alkalischen Wassern führe ich an:

Analyse der Geilnauer Quelle, von Liebig, Annal. der Chem. u. Pharm. XLII. 88.

und ferner:

Analyse der warmen Quelle zu Asmannshausen, von Fresenius und Will, Annal. der Chem. u. Pharm. XLVII. 198.

II. Analyse der Pflanzenaschen.

§. 173.

Seitdem durch die neueren Ergebnisse der Agriculturchemie der Satz völlig festgestellt wurde, dass zur Entwicklung jeder Pflanze gewisse unorganische Bestandtheile, welche bei verschiedenen Pflanzen verschieden sind, erfordert werden, ist ein Streben rege geworden, die für die einzelnen Gewächse — namentlich die Cultur-Pflanzen, und ferner die Unkräuter, weil diese Rückschlüsse auf die im Boden enthaltenen Bestandtheile gestatten — nothwendigen unorganischen Bestandtheile kennen zu lernen. — Diesen Zweck erreicht man durch die Analyse der Asche, welche man durch Verbrennen der ganzen Pflanzen, oder auch nur einzelner Theile derselben (z. B. der Früchte) erhält, mit einer, wenigstens für die Zwecke der Landwirthschaft, hinlänglichen Genauigkeit.

Da nach den bisherigen Erfahrungen die Aschen der Gewächse nur eine beschränkte Anzahl von Säuren und Basen enthalten, so lassen sich zu ihrer Analyse allgemein anwendbare Verfahrungsweisen aufstellen. Ich theile dieselben hier mit, weil sie einige Besonderheiten darbieten und für die Praxis wichtig sind.

Die Stoffe, welche man allgemeiner verbreitet in den Pflanzenaschen antrifft, sind folgende:

Basen:	Säuren oder sie vertretende Körper:
Kali	Kieselsäure
Natron	Phosphorsäure
Kalk	Schwefelsäure
Magnesia	Kohlensäure
Eisenoxyd	Chlor
Manganoxyd	

Aufserdem findet man zuweilen **Fluor**, Jod und Brom, und dann und wann Kupferoxyd.

Die Mannichfaltigkeit dieser Bestandtheile und der Umstand, dass einige derselben in der Regel nur in sehr kleiner Menge zugegen sind, machen die Aufstellung allgemein passender Methoden zu einer nicht ganz leichten Aufgabe, zumal man Grund hat, darnach zu streben, dass die Methoden mit der nothwendigen Genauigkeit den Vortheil verbinden, einigermafsen schnell zum Ziele zu führen. —

Wir handeln im Folgenden erstens von der Bereitung der zur Analyse zu verwendenden Asche, zweitens von der Bestimmung der Aschenmenge im Ganzen, drittens von der Analyse selbst und viertens von der Darstellung der Resultate.

1. Bereitung der Asche.

§. 174.

Die erste Bedingung bei der Darstellung einer Asche ist, dass die zu verbrennende Pflanze oder der zu verbrennende Pflanzentheil frei sein muss von allen anhängenden Verunreinigungen, — die zweite, dass die Asche möglichst wenig unverbrannte organische Bestandtheile enthalte.

Um die erste zu erreichen, hat man demnach die betreffenden Pflanzen oder Pflanzentheile sorgfältig auszusuchen und zu reinigen, wobei jedoch zu bemerken, dass hierbei alles Waschen vermieden werden muss, indem hierdurch ein Theil der löslichen Salze ausgelaugt würde. — Zur Erreichung der zweiten Bedingung hat man die Art der Substanz in Betracht zu ziehen.

Hölzer, Halme und Aehnliches verbrennt man am besten, nach vorhergegangenem scharfen Trocknen, auf einer reinen eisernen Platte oder in einem ganz reinen eisernen Oefchen. — Trockne Samen äschert man in hessischen Tiegeln ein, welche man schief zwischen glühende Kohlen stellt. Bisweilen brennt sich die Asche sehr leicht weifs; manche Samen hingegen bedürfen eines mehrtägigen Glühens, bis alle Kohle oder wenigstens der gröfste Theil derselben verbrannt ist. Als Regel hat man hierbei festzuhalten, dass die Temperatur nicht allzu hoch sein darf, damit die Aschen nicht schmelzen oder zusammensintern, denn hierdurch würde die noch beigemengte Kohle gegen den Luftzutritt geschützt und somit unverbrennlich. Am weifsesten werden die Aschen, wenn man die in dem Tiegel verkohlte Substanz nicht umrührt oder bewegt, weil alsdann das Ganze locker

und voluminös bleibt, und so der Luft freier Zutritt gestattet ist. — Saftige Wurzeln oder Früchte werden, in Scheiben zerschnitten, auf Glasplatten scharf getrocknet und alsdann in hessischen Tiegeln nach der angegebenen Art verbrannt.

Die auf die eine oder die andere Art dargestellte Asche wird zuletzt noch, wenn es nothwendig ist, in einer flachen Platinschale unter stetem Umrühren über der Spirituslampe in schwachem Glühen erhalten, alsdann noch warm zum feinsten Pulver zerrieben, gleichförmig gemischt und in gut verschlossenen Gläsern aufbewahrt.

2. Bestimmung der Aschenmenge im Ganzen.

§. 175.

Man trocknet die Pflanzensubstanz, in welcher man die Aschenmenge bestimmen will, im Wasserbade, oder, wenn sie flüchtige Theile enthält, besser unter einer Glocke über Schwefelsäure (§. 14.) ohne Anwendung von Wärme, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. — Die zur Einäscherung zu verwendende Quantität richtet sich nach der Menge der darin enthaltenen, feuerbeständigen Substanzen. Bei den aschenreichen Kräutern und Samen erhält man mit 2 bis 3 Gramm schon genaue Resultate, — bei Hölzern, die oft nur 0,2 Procent Asche geben, muss man das zehn- und mehrfache Gewicht nehmen. Die Einäscherung geschieht am zweckmäfsigsten in einem dünnwandigen Platintiegel, anfangs bei gelinder Hitze und aufgelegtem Deckel, später mit verstärktem Feuer, bei schief gestelltem Tiegel und daran gelegtem Deckel, vgl. §. 32. Fig. 29.

Diese Methode, die Quantität der Asche, welche eine Pflanze liefert, zu bestimmen, ist mit gewissen Fehlern behaftet, daher die Resultate bei Einäscherung einer und derselben Substanz nicht vollkommen übereinstimmen. So hängt es von dem Temperaturgrad und ferner davon ab, ob schon eine starke Hitze gegeben wird, so lange noch viel Kohle vorhanden ist, ein wie grofser Theil etwa vorhandenen kohlensauren Kalkes kaustisch wird, — ein wie grofser Theil der schwefelsauren Salze in Schwefelmetalle übergeht etc.; dessen nicht zu gedenken, dass kohlensaures Natron und Chlornatrium, mit Kieselsäure, ja schon mit blofser Kohle heftig geglüht, Zersetzung erleiden, — sowie dass es von den Temperaturverhältnissen, der Dauer des Glühens,

der Anwesenheit von kohlensauren Alkalien u. s. w. abhängt, in welcher Form man die Phosphorsäure erhält, — ob alle Kohle verbrennt etc.

Da übrigens die Quantität der Asche auch keine ganz constante Gröfse ist, indem niemals ein Pflanzenexemplar genau eben so viel Asche liefert, als ein anderes, so pflegt man in der Regel sich mit den nach obiger Art gewonnenen Resultaten zu begnügen, obgleich man Mittel kennt, einige der angegebenen Fehlerquellen zu vermeiden. So kann man Aschen, welche nicht mit Säuren brausen, durch Befeuchten mit Salpetersäure und nochmaliges Glühen leicht von eingemengter Kohle befreien, — so kann man bei Aschen, die kohlensaure Salze und Schwefelmetalle enthalten, denselben Zweck erreichen, indem man sie mit Quecksilberoxyd mischt und dann heftig und andauernd glüht, wodurch man gleichzeitig allen Schwefel wieder in Schwefelsäure überführt, — so lässt sich entwichene Kohlensäure dadurch wieder ersetzen, dass man die Asche mit einer Lösung von kohlensaurem Ammoniak befeuchtet, eintrocknet und dann gelinde glüht etc. —

3. Eigentliche Analyse der Aschen.

§. 176.

Nach ihren hauptsächlichsten Bestandtheilen kann man die Aschen in folgende Abtheilungen bringen:

a) Aschen mit vorwaltenden kohlensauren Alkalien und kohlensauren alkalischen Erden. Eine solche Asche liefern z. B. die Hölzer, die kräuterartigen Gewächse etc.

b) Aschen mit vorwaltenden phosphorsauren Alkalien und phosphorsauren alkalischen Erden. — Hierher gehören fast alle Samenaschen.

c) Aschen mit vorwaltender Kieselsäure. — Eine solche geben die Halme der Gramineen, der Equisetaceen u. s. w.

Wenngleich es einleuchtend ist, dass diese Eintheilung nicht streng sein kann, und dass sich zahlreiche Uebergänge von einer Gruppe zur andern finden werden, so muss sie doch beibehalten werden, wenn in die jetzt mitzutheilenden analytischen Methoden Klarheit kommen soll, denn der allgemeine Gang erleidet gewisse Modificationen, je nachdem eine Asche zur ersten, zweiten oder dritten Abtheilung gehört.

a. Qualitative Analyse.

Da man die Bestandtheile, welche die Aschen zu enthalten pflegen, bereits im Allgemeinen kennt, so wäre es überflüssig, von jeder Asche eine vollständige qualitative Analyse vorzunehmen. — Es sind nur einige wenige vorläufige Versuche, welche man zu machen hat, sowohl um über die Gegenwart oder Abwesenheit seltener vorkommender Bestandtheile, als auch namentlich um darüber in's Klare zu kommen, zu welcher der oben angeführten Abtheilungen man die Asche zu rechnen hat. — Diese Versuche sind folgende:

1) Man prüfe, ob die Asche durch Erwärmen mit concentrirter Salzsäure vollkommen aufschliefsbar sei. — Braust eine Asche beim Uebergiefsen mit der Säure stark, so kann man von der Aufschliefsbarkeit im Voraus überzeugt sein. — In der Regel sind es nur die an Kieselsäure reichen Aschen der Halme der Gräser etc., welche nicht vollständig aufgeschlossen werden.
2) Versetzt man die salzsaure Lösung irgend einer Asche, nach Abscheidung der Kieselerde, mit essigsaurem Alkali, oder neutralisirt man sie mit Ammoniak und setzt alsdann freie Essigsäure hinzu, so scheidet sich fast bei allen Aschen ein gelblichweifser, gallertartiger Niederschlag — phosphorsaures Eisenoxyd — ab. Es ist nun nothwendig zu wissen, ob aufser der in diesem Niederschlage befindlichen Phosphorsäure noch eine weitere Menge in der Asche enthalten ist. Um diese Frage zu entscheiden, filtrirt man den nach angegebener Art erhaltenen Niederschlag ab, und setzt zum Filtrat Ammoniak im Ueberschuss. — Entsteht hierdurch kein Niederschlag, oder ist ein sich abscheidender roth, besteht er also aus Eisenoxydhydrat, so enthält die Asche keine weitere Phosphorsäure, — entsteht aber ein weifser Niederschlag (phosphorsaurer Kalk und phosphorsaures Bittererde-Ammoniak), so ist es gewiss, dass die Asche mehr Phosphorsäure enthält, als das darin enthaltene Eisenoxyd zu binden vermag, und dass die Asche somit zur zweiten Abtheilung zu rechnen ist.
3) Man prüft auf Mangan, indem man ein Theilchen der Asche mit Soda mengt und auf Platinblech der äufseren Löthrohrflamme aussetzt, vergl. Anleit. zur qual. Anal.
4) Man prüft auf Jod, Brom und Fluor (vgl. Anleit. zur qual.

Anal.), soferne man Grund hat, die beiden ersten zu vermuthen, — oder ein Interesse, etwa vorhandene Spuren von Fluor nachzuweisen. —

b. Quantitative Analyse.

I. Aschen mit vorwaltenden kohlensauren Alkalien oder alkalischen Erden, in welchen alle Phosphorsäure an Eisenoxyd gebunden ist.

§. 177.

Sämmtliche Bestandtheile bestimmt man in 3 verschiedenen Portionen der Asche, welche wir A, B und C nennen wollen.

In C bestimmt man die Kohlensäure,
» B » » das Chlor,
» A » » alle übrigen Bestandtheile.

A.

1. Bestimmung der Kieselerde, der Kohle und des Sandes.

Man übergiefst 4—5 Grm. der Asche in einem schief gehaltenen Kolben mit concentrirter Salzsäure, so dass die entweichende Kohlensäure keine Tröpfchen der Flüssigkeit mit sich fortreifsen kann, und erhitzt gelinde, bis man aufser den leicht zu erkennenden kohligen und sandigen Theilen (welche fast niemals ganz fehlen) keine unaufgeschlossene Asche mehr bemerkt. Man verdampft nun die, sorgfältig in eine Porzellanschale gebrachte, Lösung im Wasserbade zur Trockne und erhitzt den Rückstand noch etwas stärker, wie dies bei Abscheidung der Kieselerde immer geschehen muss, vgl. §. 106. II. a. (Braust die Asche beim Uebergiefsen mit Säure nur schwach, so kann man sie gleich in der Porzellanschale mit Salzsäure übergiefsen, wobei man die Schale jedoch mit einer Glasplatte zu bedecken hat.) —

Nach dem Erkalten befeuchtet man die trockene Masse mit concentrirter Salzsäure, erhitzt nach halbstündiger Einwirkung mit einer gehörigen Menge Wasser zum anfangenden Kochen und filtrirt die saure Flüssigkeit durch ein bei 100° getrocknetes und gewogenes Filter aus starkem Papier.

Auf dem Filter bleibt die Kieselerde, gemengt mit Kohle und Sand, wenn diese zugegen sind. — Man trocknet es nach voll-

kommnem Auswaschen sorgfältig und bringt die darin enthaltenen Substanzen in eine Platinschale, ohne das Filter dabei zu beschädigen. (Wenn das Pulver vollkommen trocken war, so gelingt dies sehr gut, und an dem Papier bleibt meistens nur so viel hängen, dass dasselbe von der Kohle gefärbt erscheint.) — Das Pulver erhält man eine halbe Stunde lang mit reiner (kieselsäurefreier) verdünnter Kalilauge im Sieden, wobei sich nach und nach alle Kieselsäure auflöst, ohne dass etwa zugegener Sand oder Kohle angegriffen werden. Man filtrirt nun durch das nämliche Filtrum, wäscht das Ungelöste gut aus und trocknet es mit dem Filtrum bei 100°, bis kein Gewichtsverlust mehr stattfindet. Es wird, nach Abzug des Gewichts des Filters, als Kohle und Sand in Rechnung gebracht.

Das mit Salzsäure übersättigte Filtrat giebt, nach §. 106. II. a. behandelt, die Quantität der Kieselsäure.

2. Bestimmung aller übrigen Bestandtheile, ausgenommen Chlor und Kohlensäure.

Die von der Kieselerde, der Kohle und dem Sand abfiltrirte salzsaure Lösung sammt dem Waschwasser, theilt man nach vorhergegangener inniger Mischung, dem Volum oder Gewichte nach in drei, oder zweckmäfsiger in vier Theile, damit man, wenn eine Bestimmung misslingt, den letzten Theil zur Wiederholung derselben benützen kann. — Am einfachsten geschieht die Theilung, indem man mittelst einer genau calibrirten Röhre zuerst das Gesammtvolum der Flüssigkeit ausmittelt (welches dem genommenen Gewichte der Asche genau entspricht) und dasselbe alsdann durch Abmessen mit derselben Röhre in 3 oder 4 gleiche oder nahezu gleiche Portionen theilt. Wir wollen dieselben a, b und c nennen.

In a bestimmt man das phosphorsaure Eisenoxyd, etwa vorhandenes freies Eisenoxyd, und die alkalischen Erden, ferner das Mangan, soferne welches zugegen.

In b die Alkalien.

In c die Schwefelsäure.

a. *Bestimmung des phosphorsauren Eisenoxyds etc. und der alkalischen Erden.*

Man versetzt die Flüssigkeit mit Ammoniak, bis der entstehende Niederschlag nicht mehr vollständig verschwindet, fügt nun essigsaures Natron und soviel freie Essigsäure hinzu, dass

die Flüssigkeit stark sauer reagirt. Man sieht leicht an der Beschaffenheit des Niederschlages, ob er noch phosphorsauren Kalk enthält. Ist dies der Fall, so fehlt es an Essigsäure. — Der bleibende gelblichweifse Niederschlag, der sich bei gelindem Erwärmen am besten abscheidet, ist phosphorsaures Eisenoxyd ($3PO_5$, $2Fe_2O_3$, $3HO + 10$ aq.). Es wird abfiltrirt, heifs ausgewaschen, geglüht, gewogen und als solches in Rechnung gebracht. Seine Formel ist nach dem Glühen $3PO_5$, $2Fe_2O_3$ (vergl. §. 67. 4. c.).

Das Filtrat übersättigt man mit Ammoniak und bestimmt darin Kalk und Magnesia nach §. 117. 6. a.

Entsteht jedoch durch Zusatz des Ammoniaks ein Niederschlag von Eisenoxydhydrat, so muss dieses erst abfiltrirt und bestimmt werden, — und ist eine bestimmbare Menge Mangan allein oder neben Eisen zugegen, so hat man die mit Ammoniak übersättigte Flüssigkeit erst mit Schwefelammonium zu fällen, ehe man zur Bestimmung der alkalischen Erden schreitet. — Ist der Niederschlag des Schwefelmangans rein, so verfährt man damit nach §. 81. 1. c., — ist er eisenhaltig, nach §. 124. 1.

b. *Bestimmung der Alkalien.*

Man versetzt die Flüssigkeit b. mit Barytwasser bis zur alkalischen Reaction, erwärmt und filtrirt. Man entfernt auf diese Weise alle Schwefelsäure, alle Phosphorsäure, alles Eisenoxyd und die Bittererde. Den Niederschlag wäscht man so lange aus, bis das letztablaufende Waschwasser Silbersolution nicht mehr trübt, fällt aus dem Filtrat den Barytüberschuss durch mit Ammoniak versetztes kohlensaures Ammoniak, lässt absitzen, filtrirt, verdampft in einer Platinschale zur Trockne, glüht, wägt die als Chlormetalle zurückbleibenden Alkalien und trennt Natron und Kali nach §. 115. 1. a.

c. *Bestimmung der Schwefelsäure.*

Man fällt die Flüssigkeit c. mit Chlorbaryum und bestimmt den Niederschlag nach §. 100.

B.

Bestimmung des Chlors.

Man wägt eine zweite Portion der Asche (1—2 Grm.) ab, zieht sie heifs mit Wasser aus, das man mit einigen Tropfen Salpetersäure angesäuert hat, fällt mit salpetersaurem Silberoxyd und bestimmt den Niederschlag nach §. 107. I. a.

C.

Bestimmung der Kohlensäure.

Man behandelt eine dritte Portion der Asche (die Menge richtet sich nach dem Kohlensäuregehalt) nach §. 105. II. b.

II. Durch Salzsäure aufschliefsbare Aschen, in welchen aufser der an Eisenoxyd gebundenen Phosphorsäure noch weitere vorhanden ist.

§. 178.

Die Analyse wird im Allgemeinen gerade so ausgeführt wie in I. (§. 177.) angegeben, nur bei folgenden Nummern erleidet sie Abänderungen.

1) Bei A. 2. a.

Nach Ausfällung des phosphorsauren Eisenoxyds hat man den Kalk durch neutrales kleesaures Ammoniak geradezu aus dem durch Essigsäure sauren Filtrat zu fällen (§. 76. 2. b. β.), und in der abfiltrirten Flüssigkeit die Magnesia durch phosphorsaures Natron und Ammoniak.

Ist hingegen eine bestimmbare Menge Mangan vorhanden, so fügt man zu der von dem phosphorsauren Eisenoxyd abfiltrirten Flüssigkeit (welche noch essigsaures Alkali enthält) Eisenchlorid, bis die Mischung in Folge sich bildenden essigsauren Eisenoxyds deutlich roth wird, kocht längere Zeit und filtrirt heifs ab. Durch diese Operation wird alle Phosphorsäure ausgefällt und man hat somit Mangan, Kalk und Magnesia als Chlormetalle in Lösung. — Man trennt sie nach §. 122. a. Sollte der Niederschlag des Schwefelmangans eisenhaltig sein, was in der Regel der Fall ist, so hat man das Mangan vom Eisen nach §. 124. 1. zu scheiden.

2) Bei A. 2. c.

In dieser Flüssigkeit hat man im vorliegenden Falle nicht nur die Schwefelsäure, sondern aufserdem auch die Gesammtmenge der Phosphorsäure zu bestimmen.

Man engt zu diesem Behufe die von dem gefällten schwefelsauren Baryt abfiltrirte Lösung ein, neutralisirt sie nahezu mit Ammoniak, setzt essigsaures Natron im Ueberschuss, dann Eisenchlorid zu und verfährt überhaupt genau nach §. 101. II. d.

III. Durch Salzsäure nicht aufschliefsbare Aschen.

§. 179.

Kohlensäure findet man in solchen Aschen selten, sollte sich welche finden, so wird sie wie in I. (§. 177.) bestimmt. Das Gleiche gilt vom Chlor. — Was die Bestimmung der übrigen Bestandtheile betrifft, so ist zu bemerken, dass der Behandlung mit Salzsäure eine Aufschliefsung mit Alkalien vorhergehen muss, und dass in Folge dessen die Alkalien in einer besonderen Portion der Asche bestimmt werden müssen. — Man verfährt demnach also:

a. Bestimmung der Kieselsäure, des phosphorsauren Eisenoxyds, der alkalischen Erden etc.

Man dampft etwa 4 Gramm der Asche mit reiner Kali- oder Natronlauge in einer Platin- oder Silberschale zur Trockne ein. (Hierdurch werden erfahrungsmäfsig die kieselsauren Verbindungen der Asche vollständig aufgeschlossen, nicht aber, oder nur höchst wenig, etwa beigemengter Sand. — Die Hitze darf zuletzt nicht so weit gesteigert werden, dass die Masse schmilzt.) — Man übergiefst den Rückstand alsdann mit verdünnter Salzsäure, dampft ein, behandelt wieder mit Salzsäure und verfährt mit dem unlöslichen Rückstand (Kieselerde, Kohle und Sand) wie oben in I. A. 1. (§. 177), mit der Lösung wie oben in I. A. 2. (Dass in letzterer die Alkalien nicht bestimmt werden können, versteht sich von selbst und wurde bereits erwähnt).

b. Bestimmung der Alkalien.

Eine zweite Portion der Asche (etwa 3 Grm.) schliefst man im Platin- oder Silbertiegel mit dem vierfachen Gewicht Barythydrat auf (vgl. §. 20. b. β.). Den Rückstand behandelt man mit Salzsäure, verdampft, nimmt wieder mit Salzsäure auf, filtrirt die Kieselsäure ab und verfährt mit dem Filtrat genau nach I. A. 2. b. (§. 177.).

4. Darstellung der Resultate.

§. 180.

Das Streben, die Aschen der Pflanzen im Interesse der Pflan-

zenphysiologie und Agricultur zu analysiren, gehört, wenn man von vereinzelten früheren Arbeiten absieht, der neuesten Zeit an. Die Fragen, welche durch die Analysen beantwortet werden sollen, sind der Hauptsache nach folgende:

1) Haben die Pflanzen gewisse Bestandtheile in gewisser Menge absolut nöthig, — und wenn dem so ist, welche?

2) Können manche dieser Bestandtheile durch andere vertreten werden?

3) Hat jede Pflanze eine bestimmte Sättigungscapacität, d. h. ist die Menge des Sauerstoffs, welcher in ihren Basen enthalten ist, stets dieselbe?

Man sieht leicht ein, dass diese Fragen nur durch eine aufserordentlich grofse Anzahl von Analysen mit völliger Sicherheit beantwortet werden können, und dass daher Viele berufen sind, zu ihrer Lösung beizutragen.

Unter diesen Umständen ist es von der gröfsten Wichtigkeit, dass die sämmtlichen Resultate auf übereinstimmende Weise dargestellt werden, so dass sie mit Leichtigkeit und ohne Umrechnung vergleichbar sind.

Da wir die Art, wie die Basen und Säuren in den Pflanzen verbunden gewesen sind, aus der Asche doch nicht mit Sicherheit ersehen können, und da die Aschen, wie bereits erwähnt, in Bezug auf die Basicität der Phosphate etc. je nach der Stärke des Glühens verschieden ausfallen, so ist es ohne allen Zweifel am räthlichsten, die gefundenen Gewichtsprocente der Basen und Säuren isolirt aufzuführen. Nur in Bezug auf das Chlor ist zu erinnern, dass man es als Chlornatrium (und, wenn nicht genug Natron vorhanden, Chlorkalium) aufführen, die darin enthaltene Menge Natrium auf Natron berechnen und von der Gesammtmenge des Natrons abziehen muss. — Denn würde man dies nicht thun, so erhielte man jedesmal einen Ueberschuss bei der Analyse, indem man ja das in der Asche enthalten gewesene Chlornatrium nicht als Chlor und Natrium, sondern als Chlor und Natron aufführte. — Etwa vorhandenes Mangan ist als Oxydul-oxyd anzuführen, da es als solches in der Asche enthalten ist. —

Als Beispiel mag die Asche des Buchensamens dienen. Souchay erhielt bei der Analyse desselben

Kali	18,13
Natron	7,55
Kalk	19,47
Bittererde	9,25
Eisenoxyd	2,12
Manganoxydoxydul .	2,47
Phosphorsäure . .	16,53
Schwefelsäure . .	1,75
Chlornatrium . . .	0,69
Kieselerde	1,49
Kohlensäure . . .	9,11
Kohle und Sand . .	9,39
	97,95

Diese Darstellung genügt jedoch, wie man leicht ersieht, nic wenn man die Resultate mit anderen genau vergleichen will, dem dabei an 20 Procent von Substanzen aufgeführt sind, welc ganz unwesentlich sind, nämlich Kohlensäure und ferner Kol und Sand. Denn die Menge, in der diese Bestandtheile zugeg sind, oder, wenn man will, ihre Anwesenheit überhaupt, ist in d That nur von zufälligen Umständen (sorgfältigem Reinigen d Substanz, Grad und Dauer des Glühens etc.) abhängig.

Will man also vergleichbare Resultate haben, so muss m dieselben frei machen von dem Einfluss dieser unwesentlich Bestandtheile. Dies geschieht, indem man Kohlensäure, Kol und Sand wegstreicht, und die wesentlichen Bestandtheile 100 Theile berechnet.

Auf diese Art erhält man z. B. bei der oben angeführt Analyse

Kali	22,82
Natron	9,50
Kalk	24,50
Bittererde	11,64
Eisenoxyd	2,67
Manganoxyduloxyd .	3,11
Phosphorsäure . . .	20,81
Schwefelsäure . . .	2,20
Chlornatrium . . .	0,87
Kieselerde	1,88
	100,00

Man hat demnach, wenn man allen Anforderungen genügen will, die Resultate jeder Aschenanalyse nach beiden Weisen aufzuführen. Die erste Zusammenstellung lässt alsdann eine Beurtheilung der Genauigkeit, die letztere eine genaue Vergleichung zu. — Will man ein Uebriges thun, so kann man noch die Sauerstoffmengen der einzelnen Basen berechnen und deren Summe mittheilen.

III. Analyse der Bodenarten*).

§. 181.

Wenn der Satz wahr ist, dass jede Pflanze zu ihrem Wachsthum und Gedeihen gewisse unorganische Stoffe nöthig hat, und dass ihr diese Stoffe von dem Boden geliefert werden, in welchem sie wurzelt, — und wer wollte diesen Satz bestreiten — so ist es auch gewiss, dass die Kenntniss der Bestandtheile des Bodens für den Landwirth von der gröfsten Bedeutung sein müsse, sei es, dass er beurtheilen will, welcher Pflanze ein gegebener Boden die nothwendige Nahrung liefern kann, — sei es, dass er für eine bestimmte Pflanze einen Boden durch Zufuhr von düngenden Materien geeignet machen will.

Da nun aber eine Pflanze nur gelöste Substanzen mit ihren Wurzelfasern aufzusaugen und in sich aufzunehmen vermag, so ist es für ihr Gedeihen nicht ausreichend, dass die ihr nothwendigen Bestandtheile überhaupt vorhanden sind, sondern es ist auch erforderlich, dass dieselben in einer Form zugegen sind, in welcher sie von der Pflanze aufgenommen werden können. — Soll daher die Analyse eines Bodens einen praktisch brauchbaren Schluss auf seine Nahrhaftigkeit für die oder jene Pflanze abgeben, so muss sie nicht nur die Bestandtheile nachweisen, sondern auch die Zustände, in denen sie enthalten sind.

In diesem Sinne kann man die unorganischen Bodenbestandtheile in drei Abtheilungen bringen, nämlich:

1. Bodenbestandtheile, welche sich in Wasser lösen;
2. Bodenbestandtheile, welche sich nicht in Wasser, wohl aber in verdünnten Säuren lösen;
3. Bodenbestandtheile, welche sich weder in Wasser, noch in verdünnten Säuren lösen.

---

*) Ich kann dieses Capitel nicht beginnen, ohne Herrn Professor Otto meinen Dank gesagt zu haben, für den Nutzen, den ich aus seiner schönen Arbeit über Bodenanalyse (siehe Sprengel's Bodenkunde) gezogen habe.

Die ersteren werden den Pflanzen unmittelbar mit dem Wasser, welches sie aufsaugen, zugeführt, — die unter 2. genannten vermögen die Pflanzen ebenfalls aufzunehmen, aber schwieriger, indem sie nur durch Vermittelung von Kohlensäure und sauren Zersetzungsproducten verwesender organischer Substanzen (Humussäure) in auflöslichen Zustand kommen, — und die letztgenannten endlich müssen erst durch fortschreitende Verwitterung ihre Beschaffenheit ändern, ehe sie überhaupt Einfluss ausüben können.

Die in Wasser löslichen Stoffe dienen also für die nächste Zukunft, die nur in Säuren löslichen sind in ihrer Wirkung nachhaltiger und die ganz unlöslichen sind zwar für den Augenblick ohne Nährkraft, eröffnen aber eine Aussicht für spätere Zeiträume. —

Aufser den unorganischen Bestandtheilen trifft man aber in den meisten, ja fast in allen, Bodenarten auch auf organische Substanzen (pflanzliche und thierische Ueberreste und deren Verwesungsproducte). Dass dieselben auf die Fruchtbarkeit des Bodens von wesentlichem Einfluss sind, ist eine über jeden Zweifel erhabene Thatsache, und man mag eine Ansicht über die Art ihrer Wirksamkeit haben, welche man will, so viel steht fest, dass es von Wichtigkeit ist, auch über ihre Art und Menge Aufschluss zu bekommen. —

Wir haben somit das Ziel bezeichnet, welches wir durch die Bodenanalyse zu erreichen wünschen. Im Folgenden wollen wir nun kennen lernen, wie man dieses Ziel auf eine einfache und genaue Art erreicht, und zwar werden wir zuerst von der qualitativen Analyse, sodann von der quantitativen sprechen und endlich die Methode angeben, wie man die erhaltenen Resultate zusammenstellt. — Dass ich mich hier nicht darauf einlasse, von der genaueren Bestimmung der physikalischen und mineralogischen Bodenverhältnisse, sowie von den Schlüssen zu sprechen, welche aus den analytischen Resultaten für die praktische Landwirthschaft sich ergeben, wird man natürlich finden, wenn man den Zweck des vorliegenden Werkchens in's Auge fasst.

1. Qualitative Analyse der Bodenarten.

§. 182.

Dass man in einer Bodenart alle und jede Elemente antref-

fen kann, ergiebt sich von selbst, wenn man an den Ursprung der Ackererde denkt. In der Regel ist es aber nur eine beschränkte Anzahl von Verbindungen, mit denen man zu thun bekommt und zwar sind es vornehmlich folgende:

Unorganische Bestandtheile.

Chlor, Schwefelsäure, Phosphorsäure, Kieselsäure, Kohlensäure und zuweilen Salpetersäure. Kali, Natron, Ammoniak, Kalk, Magnesia, Thonerde, Mangan und Eisen.

Organische Bestandtheile.

Pflanzenüberreste, Humussäure, Humuskohle, wachsartige und harzige Materien.

Die qualitative Analyse soll nun zwei Zwecke erfüllen. Einmal soll sie die überhaupt vorhandenen Bestandtheile, sowie Form und Zustand, in denen sie vorhanden sind, ermitteln; andererseits soll sie vorläufig zu erkennen geben, welche von denselben in wägbarer Menge vorhanden sind. — Mit Recht kann man von ihr verlangen, dass sie diese Zwecke auf eine möglichst einfache und schnelle Weise erreiche.

Die zu der Untersuchung zu verwendende Erde sammelt man an möglichst vielen verschiedenen Orten des Ackers etc., zerreibt sie, breitet sie auf einem Bogen Papier an einem vor Staub geschützten Ort aus und lässt sie lufttrocken werden. Man mischt sie alsdann gleichförmig und hebt sie in einem gut verschlossenen Glase auf.

Wir nehmen im Folgenden an, dass die Erde sowohl der qualitativen, als auch der quantitativen Analyse unterworfen werden soll, und bereiten daher die nothwendigen Auszüge gleich in der Menge, dass sie für beide Zwecke genügen. Dass man eine geringere Quantität in Arbeit nehmen kann, — dass man dieselbe nicht zu wägen braucht etc., wenn man nur eine qualitative Untersuchung zu machen beabsichtigt, liegt auf der Hand.

a. Ermittelung der in Wasser löslichen Bodenbestandtheile.

Man wägt 1200 Grm. der gleichförmig gemischten, lufttrockenen Erde ab, bringt sie in eine Porzellanschale, übergiefst mit

einer genügenden Menge Wasser und erhitzt unter häufigem Umrühren bei einer der Siedhitze nahen Temperatur etwa eine Stunde lang. Man bringt alsdann das Ganze auf ein genässtes Filter *) und wäscht den Rückstand so lange mit erneuten Mengen heifsen Wassers, bis eine Probe der letzt ablaufenden Flüssigkeit, auf Platinblech verdampft, keinen, oder nur einen kaum mehr sichtbaren, Rückstand lässt. (Bei Erden, die viel Gyps enthalten, ist dieses Auswaschen langwierig.)

Man mischt das Filtrat mit den Waschwassern gleichförmig und wägt die gesammte Flüssigkeit. Sie entspricht der ganzen Menge der genommenen Erde; man kann also jetzt getrost von dieser Flüssigkeit zur qualitativen Analyse beliebige Mengen verwenden, da man ja jeden Theil der übrig bleibenden Lösung, soferne man nur sein Gewicht bestimmt, wieder auf's Ganze zu berechnen im Stande ist.

α) Man macht ein Theilchen der Flüssigkeit mit Salpetersäure sauer und prüft die Hälfte mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure, den Rest mit salpetersaurem Silber auf Salzsäure.

β) Man macht eine grofse Portion der gesammten Lösung (etwa 1/6) mit Salzsäure sauer und dampft die Lösung ein, bis sie ziemlich concentrirt ist, alsdann prüft man ein kleines Theilchen derselben durch Zusammenbringen mit Kalkhydrat auf Ammoniak.

Den Rest verdampft man unter Zusatz von etwas Salpetersäure völlig zur Trockne, glüht ganz schwach, bis etwa vorhandene organische Substanzen verbrannt sind, erwärmt den Rückstand mit Salzsäure und erkennt an einem ungelöst bleibenden weifsen Rückstand Kieselsäure. (Wegen näherer Prüfung mit kohlensaurem Natron vor dem Löthrohr vergl. qual. Anal.) —

Die von der Kieselerde abfiltrirte Lösung theilt man in 2 Theile. Zum einen setzt man Ammoniak. Ein entstehender Niederschlag kann Thonerde- und Eisenoxydhydrat sein, welche durch Kali getrennt werden können, und von denen das erstere durch Zusatz von Salmiak zur kalischen Lösung, das letztere durch Ferrocyankalium genauer erkannt werden kann. — Ob etwa gefundenes Eisen als

*) Es ist zweckmäfsig, zuerst die ungelösten, gröberen Theile auf das Filter zu bringen und dann erst die Flüssigkeit aufzugiefsen, da sich andernfalls das Filter durch die in der Flüssigkeit schwebenden feinen Theilchen leicht verstopft.

Oxyd oder Oxydul zugegen war, ist in der ursprünglichen (nöthigenfalls etwas eingeengten) Lösung durch Ferro- und Ferrid-Cyankalium zu entscheiden. —

Die von dem Eisen- und Thonerde-Niederschlag abfiltrirte Lösung prüft man mittelst Schwefelammoniums auf Mangan.

In der von etwa gefälltem Schwefelmangan abfiltrirten Lösung erkennt man durch kleesaures Ammoniak den Kalk, und in der vom kleesauren Kalk durch Filtration befreiten Flüssigkeit durch phosphorsaures Natron die Magnesia.

Die zweite Hälfte der von der Kieselsäure abfiltrirten Lösung verdampft man zur Trockne, glüht gelinde, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, setzt Barytwasser im Ueberschuss zu, erwärmt, filtrirt, fällt den Barytüberschuss sammt etwa vorhandenem Kalk durch kohlensaures Ammoniak, filtrirt, verdampft, glüht und erkennt im Rückstand das Kali mittelst Weinsäure oder Platinchlorid, — das Natron an der Löthrohrflamme.

γ) Ein weiteres $\frac{1}{6}$ der Gesammtlösung engt man ein und theilt die concentrirte Flüssigkeit in 4 Theile.

Den ersten prüft man mit Curcumapapier. Wird dieses braun, und entbinden sich beim Zusatz von Salzsäure zu der erwärmten Lösung Kohlensäurebläschen, so wird dadurch Kohlensäure (in Verbindung mit einem Alkali) angezeigt.

Den zweiten prüft man mit reiner concentrirter Schwefelsäure und Indigolösung auf Salpetersäure.

Den dritten durch Ansäuern mit Essigsäure, Zusatz von höchst wenig Eisenchlorid und überschüssigem essigsauren Natron auf Phosphorsäure.

Den vierten durch Abdampfen und gelindes Glühen auf organische Substanzen (Humussäure etc.). Wird der Rückstand schwarz, ohne dass sich dabei ein Geruch nach gesengten Haaren entwickelt, so waren dieselben stickstofffrei, andernfalls stickstoffhaltig. — Im letzteren Falle bräunen die beim Verkohlen entweichenden Dämpfe Curcumapapier.

Der Rest des Wasserauszuges wird zur quantitativen Analyse in einer wohl verschlossenen Flasche aufbewahrt, und Lösung I. bezeichnet.

b. Ermittelung der nicht in Wasser, wohl aber in verdünnter Salzsäure löslichen Bestandtheile.

Man trocknet den bei Darstellung des Wasserauszuges erhaltenen unlöslichen Theil der Erde sammt dem Filter, trennt ihn vom Filter, mischt ihn in einer Reibschale sorgfältig, wägt genau $1/60$ der Gesammtmenge ab, bringt es in einen Glaskolben und vereinigt es durch Umschwenken mit Wasser, so dass eine gleichförmige, dünn breiartige Masse entsteht *). Man erwärmt nun und giebt allmälig Salzsäure hinzu (wenn Aufbrausen entsteht, in so kleinen Portionen, dass kein Ueberschäumen eintritt), bis dieselbe in gehörigem Ueberschusse vorhanden ist. Man erhitzt dann noch 1—2 Stunden unter häufigem Umschütteln bei einer der Siedhitze nahen Temperatur, filtrirt (mit der beim Wasserauszug angegebenen Vorsicht) und wäscht den Rückstand mit Wasser so lange aus, bis das letztablaufende nicht mehr sauer reagirt.

Man mischt das Filtrat mit den Waschwassern und wägt die gesammte Flüssigkeit. Sie entspricht 20 Grammen Erde.

Mit derselben verfährt man nun also:

α) Man prüft ein Theilchen mit Chlorbaryum auf Schwefelsäure.

β) Man prüft ein Theilchen mit Ferridcyankalium auf Eisenoxydul.

γ) Ein anderes mit Ferrocyankalium auf Eisenoxyd.

δ) Man verdampft einen weiteren Antheil (etwa $4/10$ des Ganzen) unter Zusatz von Salpetersäure zur Trockne, übergiefst den Rückstand mit concentrirter Salzsäure und erkennt an einem ungelöst bleibenden weifsen Niederschlag Kieselsäure.

ε) Die in δ. erhaltene, von etwaiger Kieselsäure abfiltrirte Lösung theilt man in 2 Theile, aa und bb. — aa betrage $2/3$, bb $1/3$.

aa) versetzt man mit Ammoniak bis eben ein Niederschlag entsteht, fügt dann etwas Essigsäure und überschüssiges essigsaures Natron hinzu (sollte kein Eisen vorhanden sein, so hätte man so lange Eisenchlorid zuzusetzen,

*) Enthielt die Erde organische Bestandtheile in etwas bedeutenderer Menge, so muss das abgewogene $1/60$, ehe es mit Salzsäure behandelt wird, so lange gelinde geglüht werden, bis jene vollständig zerstört sind.

bis die Lösung deutlich roth erscheint), kocht einige Zeit, filtrirt heifs ab, wäscht den Niederschlag (welcher unter allen Umständen sämmtliche Phosphorsäure enthält) mit heifsem Wasser aus, bringt ihn sammt dem Filter in ein Porzellanschälchen, löst ihn in wenig Salzsäure, setzt Wasser zu, dann Ammoniak bis zum Vorwalten, endlich Schwefelammonium im Ueberschuss. — Man filtrirt das Schwefeleisen ab, wäscht es mit Schwefelammonium enthaltendem Wasser aus, engt das Filtrat ein, setzt etwas schwefelsaure Magnesia zu und rührt um. — Ein entstehender krystallinischer Niederschlag lässt Phosphorsäure erkennen.

In der von dem beim Kochen mit essigsaurem Natron entstandenen Niederschlag abfiltrirten Flüssigkeit erkennt man den Kalk durch kleesaures Ammoniak und im Filtrat die Magnesia durch phosphorsaures Natron.

bb) verdampft man beinahe zur Trockne, nimmt den Rückstand mit Wasser auf, setzt überschüssiges Barytwasser zu und verfährt überhaupt zur Prüfung auf Natron und Kali wie beim Wasserauszug angegeben.

Den durch Barytwasser hervorgebrachten Niederschlag prüft man auf Mangan vor dem Löthrohre mit Soda, auf Thonerde durch Kochen mit Kali und Versetzen des kalischen Auszuges mit Salmiak.

Den Rest des Säureauszuges, der noch etwa die Hälfte des Gesammtquantums betragen wird, hebt man in einer wohl verschlossenen Flasche zur quantitativen Analyse auf und bezeichnet ihn Lösung II.

c. Ermittelung der weder in Wasser noch in verdünnten Säuren löslichen Bestandtheile.

Der in Wasser und Salzsäure unlösliche Antheil der Erde ist in der Regel ein Gemenge von Thon und dem Grus verschiedener Mineralien. In manchen Fällen wird es genügen, die feinen Theile von den gröberen abzuschlämmen und diese einer mikroskopisch-mineralogischen Untersuchung zu unterwerfen. Wünscht man aber die Zusammensetzung dieses unaufgeschlossenen Antheils genauer zu erforschen, so muss derselbe aufgeschlossen werden. In vielen Fällen erreicht man diesen Zweck durch Erwärmen mit concentrirter Schwefelsäure vollständig, in anderen

bleibt auch bei dieser Behandlung ein unaufgeschlossener Rückstand, der alsdann durch Alkalien auf trockenem Wege aufzuschliefsen ist.

Man verfährt also:

Den in b. erhaltenen, ausgewaschenen Rückstand trocknet man vollkommen, trennt ihn sorgfältig von dem Filter, zerreibt ihn in einem Achatmörser möglichst fein, übergiefst das Pulver mit dem 6—10fachen Gewicht reiner concentrirter Schwefelsäure in einer Platinschale (weniger gut in einem Glas- oder Porzellangefäfs), erhitzt bis zum gelinden Sieden und setzt dies unter einem gut ziehenden Schornstein so lange fort, bis die Schwefelsäure fast vollständig verjagt ist und der Rückstand beinahe trocken erscheint. Man erwärmt denselben mit Salzsäure, fügt Wasser zu, erwärmt wiederum, filtrirt und süfst den Rückstand aus.

Mit der einen Hälfte der Auflösung verfährt man zur Prüfung auf Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk, Magnesia, Kali, Natron und Phosphorsäure wie in b., mit dem Unterschiede, dass die Kieselsäure nicht mehr abgeschieden zu werden braucht. — Die andere Hälfte der sauren Lösung bewahrt man zur quantitativen Analyse in einem gut verschlossenen Glase auf und bezeichnet sie Lösung III.

Den in Salzsäure unlöslichen Rückstand, welcher entweder nur aus abgeschiedener Kieselsäure besteht, oder aber auch unaufgeschlossene Mineralien enthält, trocknet man im Filter, trennt ihn von diesem und kocht ihn mit verdünnter Aetzkalilauge, oder mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron. Löst er sich darin vollständig, so bestand er nur aus Kieselsäure, bleibt ein Rückstand, so deutet derselbe unaufgeschlossene Mineralien an.

Um nun auch deren Bestandtheile zu ermitteln, filtrirt man ab und wäscht aus. Das gesammte Filtrat bewahrt man zur quantitativen Bestimmung der Kieselsäure auf und bezeichnet es Lösung IV. — Den Rückstand trocknet man, wägt ihn, theilt ihn in 2 gleiche Theile aa und bb und schliefst aa mit kohlensaurem Natron, bb. mit Barythydrat auf, vergl. §. 20. α. u. β. — Man scheidet alsdann nach gewöhnlicher Art aus beiden Portionen die Kieselsäure ab, wägt die erhaltenen salzsauren Lösungen, und verwendet die Hälfte von aa zur Prüfung auf Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk, Magnesia und Phosphorsäure, — die Hälfte von bb. zur Prüfung auf Kali und Natron, ver-

gleiche b. — Die nicht verwendeten Hälften hebt man zur quantitativen Analyse auf und bezeichnet die von aa: Lösung V., die von bb: Lösung VI.

d. Ermittelung der in der Erde enthaltenen organischen Substanzen.

Hat man in a. und b. gefunden, dass die Erde organische Substanzen enthält und wünscht man deren Natur genauer kennen zu lernen, so muss man zu diesem Behufe neue Portionen der Erde in Arbeit nehmen. — Da die Ermittelung dieser Bestandtheile mit ihrer quantitativen Bestimmung ganz übereinkommt, so können wir hier auf §. 183. e. — i. verweisen.

2. Quantitative Analyse der Bodenarten.

§. 183.

Die quantitative Analyse ist, wenn nach der §. 182. angegebenen Methode verfahren wurde, ganz vorbereitet, indem man sämmtliche Körper schon in Lösungen hat, welche einer bekannten Menge Erde entsprechen, und somit leicht auf 100 Theile Erde berechnet werden können.

a. Bestimmung des Wassergehaltes.

Man trocknet 10 Grm. der Erde im Wasserbade, bis das Gewicht unverändert bleibt, und bestimmt die Gewichtsabnahme. (Die getrocknete Erde findet noch weitere Verwendung in g.)

b. Bestimmung der in Wasser löslichen Bestandtheile.

Man verwendet hierzu die Lösung I. (§. 182.). Dieselbe wird durch Messung oder Wägung in 4 Theile getheilt, welche α, β, γ und δ heifsen mögen. α, β und γ sollen ungefähr je $\frac{1}{5}$, δ $\frac{2}{5}$ des Ganzen betragen.

α) dampft man im Wasserbade ein, trocknet den Rückstand bei 100°, bis er an Gewicht nicht mehr abnimmt und wägt. Das erhaltene Gewicht notirt man als Gesammtmenge der in Wasser löslichen Bestandtheile. Man glüht den Rückstand alsdann in einer kleinen Platinschale längere Zeit

gelinde und wägt wieder. — Die Gewichtsabnahme bringt man als organische Substanzen, Salpetersäure und Ammoniak in Rechnung, soferne die qualitative Analyse diese Substanzen nachgewiesen hat *).

In β) bestimmt man Schwefelsäure und Chlor nach §. 132.

In γ) etwa vorhandene Kohlensäure, indem man bis auf einen kleinen Rückstand abdampft und diesen nach §. 105. II. b. β. behandelt.

δ) dampft man mit Salzsäure ab, bestimmt die Kieselsäure nach §. 106. II. a., theilt die erhaltene saure Lösung in 2 gleiche Theile und bestimmt im einen die Alkalien (vergl. §. 177. A. 2. b.).

Der andere dient entweder zur Bestimmung der Phosphorsäure (§. 101. II. d.) oder aber zu der des Eisens, der Thonerde, des Mangans, Kalkes und der Magnesia (vergl. Abtheilung I., Abschnitt V.), denn jene und diese können im Wasserauszuge nicht neben einander vorkommen.

c. Bestimmung der in verdünnter Salzsäure löslichen Bestandtheile,

Man verwendet hierzu die Lösung II. (§. 182). Dieselbe wird zur Bestimmung der Kieselsäure unter Zusatz von Salpetersäure abgedampft, und der Rückstand mit Salzsäure behandelt. Die so gewonnene Lösung theilt man in 3 Theile, α, β und γ.

In α) bestimmt man die Schwefelsäure nach §. 100.

In β) die Alkalien nach §. 177. A. 2. b.

Mit γ) verfährt man genau nach §. 182. b. ε. aa.

Die erhaltene basisch phosphorsaure Ammoniakmagnesia wird geglüht und aus der pyrophosphorsauren Magnesia die Phosphorsäure bestimmt. — Das erhaltene Schwefeleisen löst man in Salzsäure, kocht die Lösung mit Salpetersäure, vereinigt sie mit dem ersterhaltenen (den Kalk, die Bittererde, sammt dem überschüssigen essigsauren Natron

*) Sollten bedeutendere Mengen von Ammoniak vorhanden sein, so kann man dessen Menge in einem besonderen Theile der Lösung bestimmen, indem man denselben in einer Retorte mit Aetznatron kocht, das Ammoniak in Salzsäure leitet und als Platinsalmiak bestimmt.

enthaltenden) Filtrat und trennt in dieser Flüssigkeit Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk und Magnesia nach den im fünften Abschnitte angegebenen Methoden.

Zur Bestimmung der Kohlensäure, die in den in Wasser unlöslichen Verbindungen enthalten ist, verwendet man einen beliebigen aber gewogenen Theil der mit Wasser ausgezogenen Erde §. 182. b., und verfährt damit nach §. 105. II. b. β.

d. Bestimmung der weder in Wasser, noch in verdünnten Säuren löslichen Bestandtheile.

α. Die Erde ist durch concentrirte Schwefelsäure vollständig aufgeschlossen worden.

Man theilt die Lösung III. (§. 182.) in 2 Theile und verwendet den einen zur Bestimmung der Alkalien, — den andern zur Bestimmung der Phosphorsäure einerseits, und zu der des Eisens, Mangans, der Thonerde, des Kalkes und der Magnesia andererseits, vergl. §. 183. c. β. u. γ. —

In der durch kohlensaures Natron oder Aetzkali erhaltenen Lösung der Kieselsäure bestimmt man diese nach §. 106. II. a. —

β. Die Erde ist durch concentrirte Schwefelsäure nicht vollständig aufgeschlossen worden.

Man vereinigt die Hälfte der Lösung III. mit der Lösung V. und bestimmt darin Phosphorsäure, Eisen, Mangan, Thonerde, Kalk und Bittererde (vergl. §. 183. c. γ.).

Die Lösung VI. vereinigt man mit der andern Hälfte von III. und bestimmt darin Kali und Natron (vergl. §. 177. A. 2. b.).

In der Lösung IV. bestimmt man die bei Behandlung mit Schwefelsäure abgeschiedene Kieselsäure. Ihre Menge addirt man (um die Gesammtmenge der in d. zu berücksichtigenden Kieselsäure zu bekommen) zu der bei dem Aufschliefsen mit Soda und Behandeln der aufgeschlossenen Masse mit Salzsäure erhaltenen, nachdem man, wie natürlich, beide Quantitäten erst auf 100 Theile Erde berechnet hat.

e. Bestimmung der Humussäure.

Man digerirt 10—100 Grm. der Erde (je nachdem die qualitative Analyse viel oder wenig Humussäure nachgewiesen hat)

bei 80—90° einige Stunden lang mit einer Auflösung von kohlensaurem Natron und filtrirt alsdann. — Das Filtrat versetzt man mit Salzsäure bis zur beginnenden schwach sauren Reaction. — Hierdurch wird die Humussäure in Gestalt brauner Flocken abgeschieden. — Man filtrirt sie auf einem gewogenen Filter ab, wäscht sie aus, trocknet und wägt sie. Alsdann verbrennt man sie, zieht die Asche (nach Subtraction der Filterasche) vom erst erhaltenen Gewicht ab und bringt die Differenz als Humussäure in Rechnung.

f. Bestimmung der Humuskohle.

Man kocht eine der in e. genommenen Menge gleiche Quantität Erde mit Kalilauge in einer Porzellanschale einige Stunden lang unter Ersetzung des verdampfenden Wassers, verdünnt, filtrirt*) und wäscht aus. — Im Filtrat bestimmt man die Gesammtmenge der Humussäure wie in e. — Die Differenz der in e. und f. erhaltenen Gewichte drückt die Quantität der Humussäure aus, welche beim Kochen mit Kali aus Humuskohle gebildet wurde. Man pflegt sie als Humuskohle in Rechnung zu bringen.

g. Bestimmung der noch nicht in Humussäure, Humuskohle oder ähnliche Producte übergegangenen organischen Ueberreste.

Man erhitzt die in a. erhaltene (10 Grm. frischer Erde entsprechende) getrocknete Erde in einer Platinschale, bis alle organischen Substanzen verbrannt sind, befeuchtet den Rückstand mit kohlensaurer Ammoniaklösung, verdampft, glüht ganz schwach, und wägt. — Das, was die Erde jetzt weniger wiegt, kommt auf Rechnung der organischen Substanzen überhaupt. Man zieht von dieser Summe die für Humussäure und Humuskohle erhaltenen Gewichte ab, und führt den Rest als organische Ueberreste auf.

h. Bestimmung des Stickstoffgehaltes der Erde.

Dieselbe geschieht genau nach der §. 149. angeführten Methode der Stickstoffbestimmung. Die Menge der Erde, welche man in Behandlung nehmen muss, richtet sich nach dem gröfse-

*) Ist die Quantität der Humuskohle sehr bedeutend, so gieſst man nur die Flüssigkeit durch das Filter, den Rückstand hingegen kocht man mit frischer Kalilauge und bringt erst dann Alles auf das Filter.

ren oder kleineren Stickstoffgehalt. Die Quantität des zu erhaltenden Platinsalmiaks muss zum wenigsten 0,100 Grm. betragen, sonst verdient das Resultat wenig Vertrauen. — (Da in g. der in der Erde enthaltene Stickstoff schon mitbegriffen ist, so darf dessen Gewicht bei der Zusammenstellung nicht besonders, sondern nur als nähere Bestimmung aufgeführt werden.) —

i. Bestimmung wachsartiger und harziger Substanzen.

Will man auch diese Substanzen, welche nur in manchen Bodenarten (Heideerde, Brucherde etc.) in bemerklicher Menge vorkommen, einer genaueren Bestimmung unterwerfen, so trocknet man 100 Grm. der Erde im Wasserbade, kocht sie zu wiederholten Malen mit starkem Alkohol aus, bringt die Filtrate in einen Kolben und destillirt den Weingeist zur Hälfte ab. — Man lässt jetzt erkalten. Etwa vorhandenes Wachs scheidet sich alsdann ab. Man sammelt es auf einem gewogenen Filter, wäscht es mit kaltem Weingeist aus und bestimmt sein Gewicht. — Das Filtrat verdampft man, zuletzt unter Zusatz von Wasser, bis aller Weingeist entfernt ist, wäscht das ausgeschiedene Harz mit Wasser aus, trocknet und wägt es. — (Sind die Quantitäten des Wachses und Harzes irgend erheblich, so muss deren Summe von dem Gewichte der Humussäure abgezogen werden, da dieselbe oben in Gemeinschaft mit Wachs und Harz gewogen wurde.) —

3. Darstellung der Resultate.

§. 184.

Was die Darstellung der Resultate von Bodenanalysen betrifft, so scheinen mir dabei folgende Punkte besondere Berücksichtigung zu verdienen:

a. Die Resultate verschiedener Bodenanalysen müssen sich leicht unter einander vergleichen lassen.
b. Sie müssen sich leicht mit den Resultaten von Aschenanalysen vergleichen lassen.
c. Sie müssen eine möglichst vollständige Vorstellung von der Erde geben.

Diese Zwecke lassen sich durch eine einzige Methode der Anordnung nicht wohl erreichen, sondern es werden zu diesem Behufe 3 verschiedene Darstellungen erfordert. — Ich glaube nicht,

dass man die daraus hervorgehende Mühe scheuen wird, wenn man bedenkt, wie unendlich gering dieselbe im Vergleich zu der ist, welche auf die Analyse selbst verwendet werden musste, — und ferner, dass durch bequeme Darstellungsweise eine Analyse aufserordentlich viel zugänglicher und somit nutzenbringender wird, als wenn sie, um vergleichbar zu werden, erst umgerechnet werden muss.

Ich schlage daher folgende 3 Darstellungsweisen vor:

I. Wasserfreie Erde (directes Ergebniss).

A. Unorganische Bestandtheile.

a. In Wasser lösliche:
- Kali
- Natron
- Kalk
- Schwefelsäure
- etc.

b. In verdünnter Salzsäure lösliche:
- Eisenoxyd
- Manganoxyd
- Thonerde
- Kalk
- Kohlensäure
- Phosphorsäure
- etc.

c. In Wasser und verdünnter Salzsäure unlösliche:
- Kieselsäure
- Kalk
- Thonerde
- etc.

B. Organische Bestandtheile:

- Humussäure
- Humuskohle
- Organische Ueberreste
- etc.

II. Wasserfreie Erde (berechnetes Ergebniss*).

A. Unorganische Bestandtheile:

a. In Wasser lösliche:
   - Schwefelsaurer Kalk
   - Chlorkalium
   - Chlornatrium
   - Salpetersaure Magnesia
   - etc.

b. In verdünnter Salzsäure lösliche:
   - Kohlensaurer Kalk
   - Kalk (an Kieselsäure gebunden)
   - Eisenoxyd (an Kieselsäure und Phosphorsäure gebunden)
   - Phosphorsäure
   - Kieselsäure
   - etc.

c. In Wasser und verdünnter Salzsäure unlösliche:
   - Kalk, Thonerde } (an Kieselerde gebunden)
   - Kieselsäure
   - etc.

B. Organische Bestandtheile:

- Humussäure
- etc.

III. Lufttrockene Erde.

Wasserfreie Erde z. B.	90
Wasser	10
	100

Will man die letzte Darstellung genauer machen, so bestimmt man durch einen besonderen Versuch die Quantität der abschlämmbaren Erdtheile, und theilt ferner die Ergebnisse der mikroskopisch

*) In dieser Zusammenstellung sind die Säuren und Basen, nach ihren relativen Verwandtschaften zu Salzen verbunden, darzustellen. Nur bei Phosphorsäure und Kieselsäure, desgleichen bei Humussäure, führt man die Säuren und Basen isolirt an, weil man für die Verbindungsverhältnisse derselben keine hinlänglich festen Normen hat.

mineralogischen Untersuchung des sandigen Rückstandes mit, und bekommt also auf diese Art z. B.

Abschlämmbare Theile	10
Quarzsand, Grus von Feldspath, Glimmer etc.	80
Wasser	10
	100

Glaubt man bei Bodenanalysen auf den Nutzen verzichten zu können, der aus einer genaueren Kenntniss der Formen und Zustände der Bestandtheile hervorgeht, so kann man sich viel Zeit und Mühe sparen, wenn man sämmtliche Bestandtheile nur in 2 Abtheilungen bringt, nämlich in aufgeschlossene (d. i. in Wasser oder verdünnten Säuren lösliche) und in unaufgeschlossene, — demzufolge die Erde sogleich mit verdünnter Salzsäure behandelt, und die Bestandtheile des so erhaltenen Auszuges nach den oben angeführten Methoden bestimmt.

IV. Analyse der atmosphärischen Luft.

§. 185.

Ich beschreibe im Folgenden 2 Methoden zur Analyse der atmosphärischen Luft, worunter wir hier vor der Hand die Bestimmung ihres Sauerstoff- und Stickstoff-Gehaltes verstehen. Die erste ist von Brunner angegeben worden und verdient immer angewendet zu werden, wenn man möglichst genaue Resultate erhalten will. Die zweite liefert zwar sehr befriedigende, doch aber bei weitem nicht so genaue Resultate, wie die Brunner'sche. Sie zeichnet sich dagegen durch die grösste Einfachheit aus und ist daher für praktische Zwecke in vielen Fällen ganz geeignet. — Das Princip, welches ihr zu Grunde liegt, ist zuerst von Gay-Lussac angewendet worden, — die anzugebende Art der Ausführung rührt von mir her.

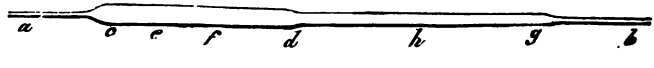
Erste Methode.

§. 186.

Das Princip, welches der Brunner'schen Methode zu Grunde liegt, ist das, dass erwärmter Phosphor und phosphorige Säure der Luft, mit welcher sie in Berührung kommen, ihren Sauerstoff vollständig entziehen. Zur Ausführung dieses Verfahrens werden folgende Apparate und Vorbereitungen erfordert.

1. Eine Glasröhre von der in Fig. 72 angegebenen Gestalt.

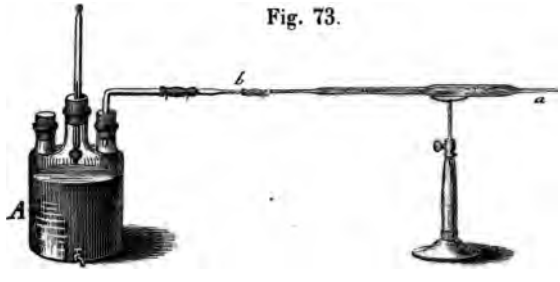
Fig. 72.



cd sei 4 Zoll lang und etwa 4,5 Linie weit, die Länge des verengerten Theiles dg hingegen betrage etwa 6 Zoll. Ehe die Röhre bei c in die Spitze ac ausgezogen wird, füllt man sie von

f bis *g* mit sehr lockerer, gezupfter Baumwolle und entfernt aus dieser die stets anhängende Feuchtigkeit, indem man die Röhre mäfsig erwärmt und durch Saugen an der Spitze *b* (mit dem Munde, einem Aspirator, oder einer kleinen Luftpumpe) Luft hindurchzieht. — Alsdann bringt man etwa 1 Grm. sorgfältig abgetrockneten Phosphor in die Röhre nach *e*, füllt den Raum zwischen *c* und dem Phosphor mit lockerem Asbest (der bestimmt ist, die durchströmende Luft so zu vertheilen, dass alle Theile derselben mit dem Phosphor in Berührung kommen müssen), zieht dann die Spitze aus, schmilzt den Phosphor durch gelindes Erwärmen, und verbreitet ihn durch Neigen der Röhre möglichst über die Röhrenwandung. Man verbindet jetzt das Ende *a* der Röhre mittelst eines guten Kautschukröhrchens (§. 141. 6.) mit einer Chlorcalciumröhre (§. 141. 5.), das Ende *b* hingegen ebenfalls mittelst eines Kautschukröhrchens mit der mit Oel gefüllten Flasche (Fig. 73.) *A*, welche auch durch ein ähnlich eingerichtetes

Fig. 73.



Blechgefäfs ersetzt werden kann, erwärmt den Phosphor zum Schmelzen und lässt unmittelbar nach Entfernung der Weingeistlampe etwa 8 Loth Oel tropfenweise aus dem Hahn ausfliefsen. Der Phosphor fängt beim Einströmen der Luft sogleich an schwach zu brennen und geht zum Theil in phosphorige Säure über, welche sich in der ganzen Masse der Baumwolle ablagert, und bestimmt ist, der bei dem nachherigen Versuche durchströmenden atmosphärischen Luft auch den letzten Rest von Sauerstoff zu entziehen. Aufser diesem einen Zweck erreicht man durch diese Operation noch den weiteren, dass die Röhre mit Stickgas gefüllt wird, also in denselben Zustand kommt, in welchem sie nach Beendigung des analytischen Versuches wiedererhalten wird. — Man schliefst jetzt den Hahn des Aspirators und schmilzt die Röhre an den beiden Enden zu.

2. Eine Chlorcalciumröhre.
3. Eine Röhre, welche mit Stückchen Kalihydrat gefüllt ist.
4. Eine mit Oel gefüllte dreihalsige Flasche (siehe Fig. 73. *A*), oder ein ähnlich gestaltetes Blechgefäfs. — Unten ist dieselbe mit einem Hahn versehen. — In die mittlere Oeffnung ist mittelst eines luftdicht schliefsenden Korkes ein Thermometer eingepasst.
5. Ein möglichst geräumiger graduirter Cylinder. — Statt eines solchen kann man auch irgend eine beliebige Flasche von 400—600 Cubikcentimeter Inhalt nehmen, die am Halse mit einem Theilstrich versehen ist, und von der man genau ermittelt hat, wieviel sie fasst, wenn sie bis zu diesen Theilstrich gefüllt wird.
6. Ein Barometer.

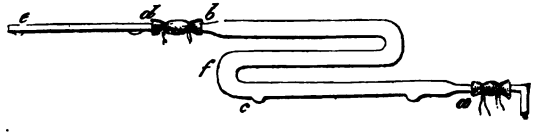
Hat man diese Erfordernisse gut zugerüstet, so ist die Analyse sehr einfach. — Man wägt zuerst die Phosphorröhre, schneidet alsdann die beiden zugeschmolzenen Enden (welche wohl aufzubewahren sind) ab, und verbindet dieselbe an der Baumwollenseite mit der Aspiratorflasche, an der Phosphorseite mit dem Kalirohr mittelst Kautschukröhrchen; alsdann bindet man vor das Kalirohr, ebenfalls mittelst eines Kautschukröhrchens, das Chlorcalciumrohr, und stellt endlich den graduirten Cylinder oder die Flasche von bekannter Capacität, unter den Hahn des Aspirators. — Man erwärmt nun den Phosphor gelinde, umgiebt den mit Baumwolle gefüllten Theil der Röhre mit nassem Fliefspapier, und lässt das Oel tropfenweise aus dem Aspiratorhahn ausfliefsen. Der Phosphor entzündet sich sogleich wieder, und brennt, wenn das Abfliefsen zweckmäfsig geleitet wird, gleichmäfsig fort. Damit durch den Gasstrom keine phosphorigsauren Dämpfe fortgeführt werden, ist es nöthig, das erste Viertheil des Oels nur sehr langsam auströpfeln zu lassen. — Wenn etwa 400 bis 600 Cubikcentimeter ausgeflossen sind, kann man den Versuch beendigen. — Man schliefst den Hahn, notirt den Barometerstand sowie den Stand des in den Aspirator gesenkten Thermometers, misst das ausgeflossene Oel genau (hat man sich einer mit einem Theilstrich versehenen Flasche bedient, so fällt das Messen weg, indem man dann den Versuch gerade dann beendigt, wenn die Flasche bis an den Strich gefüllt ist) und wägt endlich die Phosphorröhre wieder, nachdem sie vollständig erkaltet, und aufs sorgfältigste abgetrocknet ist. — Das gemessene Oelvolum ist genau gleich

dem Volum des in dem analysirten Quantum Luft enthaltenen Stickstoffs, — die Gewichtszunahme der Phosphorröhre gleich dem Gewicht des in dem analysirten Luftquantum enthaltenen Sauerstoffs. —

Will man nun das Resultat in Gewichtsprocenten haben, so berechnet man, wieviel das gefundene Volum Stickgas von der durch das Thermometer bestimmten Temperatur und bei dem beobachteten Barometerstande wiegt, — wünscht man es hingegen in Volumprocenten, so berechnet man, welchem Volum die gefundene Gewichtsmenge Sauerstoff bei der beobachteten Temperatur und dem gemessenen Barometerstande entspricht. — In Betreff der Art dieser Berechnungen ist §. 159. zu vergleichen.—

Auf eine ganz ähnliche Weise lässt sich auch der Gehalt der Luft an Wasserdampf und Kohlensäure bestimmen. Man leitet nämlich zu diesem Behufe ein, durch die aus dem Aspirator ausfliefsende Oel- oder Wassermenge zu messendes, Luftvolum zuerst durch eine gewogene, mit schwefelsäuregetränktem Asbest gefüllte Röhre, sodann durch eine halb mit Kalkhydrat, halb mit schwefelsäuregetränktem Asbest gefüllte. Letzterer giebt man zweckmäfsig die Form, welche Fig. 74. zeigt.

Fig. 74.



Der ein Fufs lange Theil *ac*, welcher dem Wassergefäfse zugekehrt ist, enthält den Asbest, der übrige Theil der Röhre enthält durch ein wenig gezupfte Baumwolle vertheilt gehaltenes Kalkhydrat, das aus frisch gebranntem Kalke bereitet, und mit Wasser so weit befeuchtet ist, dass es kleine Klumpen bildet. Durch etwas Baumwolle, die sich in der Krümmung bei *f* befindet, wird es von dem mit Schwefelsäure benetzten Asbest entfernt gehalten. — Der letztere hat den Zweck, das durch den Luftstrom aus dem Kalkhydrat weggeführte Wasser in der Röhre zurückzuhalten. —

Dass man bei diesem Versuche, des geringen Kohlensäuregehaltes der Luft halber, nur dann auf genaue Resultate rechnen kann, wenn man gröfsere Luftvolumina, mindestens 25000 C. C., zur Bestimmung verwendet, versteht sich leicht. Ist der Aspira-

als seine Spitze, und lässt ihn einige Zeit darin stehen, so dass alle in dem Bindfaden enthaltene Luft entweichen kann. Gleichzeitig bestimmt man die Temperatur der Flüssigkeit. — Alsdann füllt man die graduirte Röhre mit Wasser, lässt etwa $^2/_3$ bis $^3/_4$ auslaufen, taucht sie dann (um der in derselben eingeschlossenen Luft die Temperatur der Salzsäure zu geben) in dem Cylinder ganz unter, hebt sie nun, bis das Niveau innen und aufsen gleich ist, misst und notirt das Volum. — Man senkt jetzt die Röhre behutsam über den umwickelten Kupferstreifen (wobei natürlich darauf zu achten, dass aus der Röhre nur Flüssigkeit, nicht aber auch Luft verdrängt werden darf, was geschehen würde, wenn man die Röhre mehr als $^2/_3$ bis $^3/_4$ mit Luft gefüllt hätte), lässt das Ganze etwa $1^1/_2$ bis 2 Stunden stehen (die Anordnung des Apparates zeigt die Fig. 76.), misst die rückständige Luft, senkt nochmals über den Streifen und misst nach einer halben Stunde wieder. Hat das Luftvolum zwischen beiden Messungen nicht mehr abgenommen, so ist der Versuch beendigt. — Man bestimmt jetzt nochmals die Temperatur und findet, wenn sie sich nicht geändert hat, die Volumprocente durch folgende einfache Betrachtung:

Fig. 76.

Die erste Messung ergab die Luft, die zweite den Stickstoff, die Differenz ist der Sauerstoff. Gesetzt z. B., wir hätten 300 C. C. Luft gehabt, die zweite Messung hätte 237 C. C. ergeben, so ist der Sauerstoff = 300 — 237 d. i. = 63, und demnach besteht die Luft in 100 Volumina aus

79,0 Stickstoff
21,0 Sauerstoff
100,0 Luft.

Hätte sich die Temperatur der Sperrflüssigkeit während des Versuches geändert, so müsste natürlicher Weise der Berechnung eine Correction des Stickgases auf die ursprüngliche Temperatur vorhergehen.

Diese Methode giebt so genaue und übereinstimmende Resultate, als man nur immer bei einem Verfahren, wobei über Wasser gemessen wird, verlangen kann. — Ein auf die angegebene Weise vorgerichtetes Kupferstreifchen wirkt der gröfseren Oberfläche halber weit schneller, als ein blofser Kupferstreifen, zumal die Schnur die Kupferdrehspäne immer mit Salzsäure befeuchtet erhält.

Dritte Abtheilung.

Uebungsaufgaben.

Wenn man sich mit der qualitativen Analyse vertraut gemacht hat, so geht man zur Erlernung der quantitativen Analyse über. Jeder, der versucht hat, dieselbe in systematischer Weise zu betreiben, wird gefunden haben, dass es, wenn in ununterbrochenem Cursus in einem Laboratorium gearbeitet wird, schwer ist, hierbei die Zeit gehörig auszufüllen, indem bald eine gefällte Flüssigkeit abzusitzen hat, bald ein Niederschlag lange ausgewaschen oder getrocknet werden muss etc. Es ist mir daher stets als sehr zweckmäfsig erschienen, die zur Analyse zu verwendenden Präparate in kleinem Mafsstabe nebenbei darstellen zu lassen. Es werden dadurch folgende Vortheile erreicht:

Erstens wird die Zeit zweckmäfsig und vollständig ausgefüllt, ohne dass der Anfänger durch gleichzeitiges Beginnen mehrerer Analysen in Verwirrung geräth.

Zweitens fällt bei nicht stimmendem Resultate jede Entschuldigung weg, der verwendete Körper sei unrein gewesen.

Drittens ist gerade eine solche Verbindung der Darstellung chemisch reiner Präparate mit ihrer Analyse die passendste Vorbereitung zu später zu unternehmenden neuen Untersuchungen.

Ich habe im Folgenden 50 Uebungsbeispiele angegeben, von denen 40 unorganische, — 10 organische Körper umfassen. — Bei ihrer Auswahl hatte ich zunächst im Auge, dass die meisten, namentlich aber die ersteren, eine absolut genaue Controle der Resultate zulassen. Diese Sache ist für den die Analyse Erlernenden vom höchsten Belang, da bei dem Betreiben der quantitativen Analyse ein gewisses Selbstvertrauen vor Allem erweckt

werden muss. Ein solches in dem Sinne, wie ich es meine, kann aber auf keine andere Weise entstehen, als wenn man sich selbst zu überzeugen vermag, inwieweit die gefundenen Resultate mit der Wahrheit übereinkommen. —

Eine völlig genaue Controle ist nur dann möglich, wenn der Analysirende die zu untersuchende Substanz aus den abgewogenen Bestandtheilen selbst zusammensetzt, oder wenn er reine Salze von bekannter Zusammensetzung untersucht. — Hat sich der Schüler bei Analyse solcher Substanzen das nothwendige Selbstvertrauen erworben, so geht er alsdann, den Nummern folgend, zuerst zu leichteren, dann zu schwereren Analysen über, wie sie in der Praxis vorkommen. —

Der zweite Punkt, auf den ich mein Augenmerk richtete, war der, dass in den Beispielen sowohl alle wichtigeren analytischen Methoden, als auch die wichtigsten Körper vorkommen sollten, damit die Schüler, bei Zugrundelegung der Beispiele, Gelegenheit hätten, mit der quantitativen Analyse möglichst allseitig vertraut zu werden. — Diesen Gesichtspunkt in's Auge fassend, wird man es natürlich finden, dass ich die betreffenden Körper nicht immer nach der einfachsten Methode analysiren lasse. —

Die Beispiele in der organischen Analyse sind deswegen minder zahlreich, weil bei dieser weit weniger Mannichfaltigkeit ist, als bei der unorganischen, und weil man sie somit besser erlernt, wenn man eine und dieselbe Substanz mehrmals analysirt (so lange, bis man mit dem Resultate ganz zufrieden sein kann), als wenn man stets neue Substanzen wählt. —

Schliefslich bemerke ich noch, das es keineswegs meine Meinung ist, dass Jeder sämmtliche Beispiele durchmachen solle; denn es hängt natürlicher Weise von der individuellen Begabung ab, wie lange Einer braucht, um ein guter Analytiker zu werden, und ein solcher kann man sein, wenn man auch noch nicht alle Körper bestimmt, und alle Methoden angewendet hat. — Davor glaube ich jedoch warnen zu müssen, dass man etwaigem Drange, Neues zu erforschen, nicht zu frühe nachgiebt, ich meine nicht eher, als bis man, wie in der Chemie überhaupt, so auch namentlich in der praktischen Analyse, einigermafsen fest ist. Solche Sprünge im Studium, die ich häufig zu beobachten Gelegenheit hatte, haben immer schlimme Folgen, denn Gebäude auf hohlem Grunde haben keine Dauer.

Beispiele.

1) Kochsalz.

Das reine Salz wird gelinde geglüht.

a) *Chlorbestimmung.* Man löst etwa 0,5 bis 1 Grm. in Wasser, säuert mit Salpetersäure an und fällt mit Silberlösung (§. 107. I. a.).

b) *Natronbestimmung.* Man löst etwa 1 Grm. in Wasser und verwandelt durch Abdampfen mit Schwefelsäure in schwefelsaures Natron (§. 72. 1.).

(Berechnete procentische Zusammensetzung siehe §. 43.).

2) Krystallisirtes kohlensaures Natron.

Das reine, nicht verwitterte Salz wird fein zerrieben, und zwischen erneuerten Lagen von Fliefspapier gepresst (§. 14. a.).

a) *Wasserbestimmung.* (1 — 2 Grm.). Man glüht vorsichtig (§. 17. a.).

b) *Kohlensäurebestimmung.* (Rückstand von a. oder 1 — 2 Grm.) — Man zersetzt das Salz durch Schwefelsäure und bestimmt die Kohlensäure aus dem Gewichtsverlust (§. 105. II. b. β. aa.).

(Berechnete procentische Zusammensetzung siehe §. 43.).

3) Kohlensaurer Kalk.

Derselbe wird gelinde geglüht.

a) *Kalkbestimmung.* Man löst etwa 1 Grm. in Salzsäure, übersättigt mit Ammoniak und fällt mit oxalsaurem Ammoniak (§. 76. 2. b.).

b) *Kohlensäurebestimmung* (etwa 1 Grm.). Man glüht mit Boraxglas (§. 105. II, b. α.).

(Berechnete procentische Zusammensetzung §. 47.).

4) Chlorbaryum.

Man glüht das reine Salz gelinde.

a) *Barytbestimmung.* Man löst etwa 1 Grm. in Wasser und fällt mit Schwefelsäure (§. 74. 1. a.).

Ba . .	854,85 . .	65,86
Cl . .	443,20 . .	34,14
	1298,05 . .	100,00

5) Krystallisirte schwefelsaure Magnesia.

Man zerreibt und trocknet das Salz nach §. 14. b.

a) *Bestimmung des Krystallwassers* durch Trocknen 1,5—2 Grm. bei 130—140° (§. 14. d.).

b) *Bestimmung des Halhydratwassers* durch gelindes Glü des in a. erhaltenen Rückstandes.

c) *Schwefelsäurebestimmung* (1—2 Grm.). Man löst in W ser, setzt etwas Salzsäure zu und fällt mit Chlorbar (§. 100. I.).

d) *Magnesiabestimmung* (1—2 Grm.). Man löst in Was setzt Salmiak, dann Ammoniak zu und fällt mit phosph saurem Natron (§. 77. 2.).

MgO . .	257,75 . .	16,68
SO_3 . .	500,00 . .	32,36
HO . .	112,50 . .	7,28
6 aq. . .	675,00 . .	43,68
	1545,25	100,00

6) Saures weinsaures Kali.

Man zerreibt und trocknet bei 100° (§. 14. d.).

Bestimmung des Kalis (1,5—2 Grm.). Man glüht, z den Rückstand mit Salmiaklösung aus, verdampft glüht (§. 71).

KO	588,94 . .	25,05
$2\,C_4H_2O_5$ . .	1650,00 . .	70,17
HO	112,50 . .	4,78
	2351,44	100,00

7) Saures chromsaures Kali.

Man trocknet das zerriebene Salz im Wasserbade.

Bestimmung der Chromsäure (1—2 Grm.). Man lös Wasser, reducirt mit Chlorwasserstoffsäure und Alk und fällt mit Ammoniak (§. 99 I. a.).

KO . .	588,94 . .	31,90
$2CrO_3$	1256,78 . .	68,10
	1845,72 . .	100,00

8) Krystallisirtes schwefelsaures Kupferoxyd.

Man presst das fein zerriebene Salz wiederholt zwisc Fliefspapier (§. 14. a.).

a) *Bestimmung des Krystallwassers* (1—1,5 Grm.). M trocknet im Wasserbade (§. 14. d.).

b) *Bestimmung des Halhydratwassers* (Rückstand von Man erhitzt im Tiegel über der Lampe, bis alles Was

ausgetrieben ist, vermeidet aber sorgfältig eine zu hohe Temperatur.

c) *Bestimmung des Kupferoxyds.* Man löst etwa 1,5 Grm. in Wasser und fällt kochend mit Kali (§. 90. 1. a.).

CuO	496,00	31,83
SO_3	500,00	32,08
HO	112,50	7,22
4 aq.	450,00	28,87
	1558,50	100,00

9) Essigsaures Bleioxyd.

Man wendet grofse, nicht verwitterte Krystalle an, zerreibt sie und presst das Pulver zwischen erneuerten Lagen Fliefspapier (§. 14. a.).

Bestimmung des Bleies.

a) Man löst etwa 1 Grm. in Wasser und fällt mit kohlensaurem Ammoniak (§. 87. 1.).

b) Man glüht etwa 1—1,5 Grm. in einem Porzellanschälchen, behandelt den Rückstand mit Essigsäure etc. (§. 87. 4.).

PbO	1394,50	58,85
$\overline{A}$	637,50	26,91
3 aq.	337,50	14,24
	2369,50	100,00

0) Antimonoxyd.

Man wendet etwa 0,5—0,8 Grm. von reinem Oxyd an, löst dasselbe in Salzsäure, setzt etwas Weinsäure zu, verdünnt mit Wasser und fällt mit Schwefelwasserstoff (§. 95. 1.).

1) Quecksilberchlorid.

Man wählt reines (in Wasser klar lösliches) Quecksilberchlorid und verwendet etwa 1 Grm. zur Abscheidung des Quecksilbers auf trocknem Wege nach der §. 89. 1. a. angegebenen Methode.

Hg	1250,90	73,84
Cl	443,20	26,16
	1694,10	100,00

2) Analyse des phosphorsauren Natrons.

Man nimmt reines, frisch umkrystallisirtes Salz, zerreibt dasselbe und presst es zwischen erneuerten Lagen Fliefspapier.

a) *Krystallwasserbestimmung,* durch Trocknen zuerst bei 100°, dann im Luft- oder Oelbade bei etwa 300° (§. 14. d.).

b) *Bestimmung des basischen Wassers.*
Durch Glühen des in a. erhaltenen Rückstandes.

c) *Bestimmung der Phosphorsäure.* Man löst etwa 1,5 Grm. in Wasser, und fällt nach Zusatz von Salmiak mit schwefelsaurer Magnesia unter Ammoniakzusatz (§. 101. I. b.).

d) *Natronbestimmung.*
Man verwendet das Filtrat von c. und verfährt nach §. 101. II. a. β.

2 NaO	774,34	17,29
PO_5	891,55	19,91
HO	112,50	2,51
24 aq.	2700,00	60,29
	4478,39	100,00

13) Alkalimetrische Untersuchungen nach Gay-Lussac'scher Methode (§. 135.).

14) Alkalimetrische Untersuchungen nach Fresenius und Will (§. 136.).
Man wendet bei beiden zuerst frisch geglühtes, reines kohlensaures Natron an, um sich controliren zu können, alsdann erst Sorten des Handels.

15) Acidimetrische Untersuchungen (§. 112. I. b.). — Man macht, um sich controliren zu können, bei einer und derselben Säure zwei Versuche mit ungleichen Mengen.

16) Braunsteinprüfung (§. 125). Jede Sorte wird zweimal analysirt.

17) Chlorkalkprüfung.
Man prüft eine und dieselbe Sorte nach den drei in §. 137. angegebenen Methoden.

18) Bestimmung der Löslichkeit des Kochsalzes.
a) *Bei Siedehitze.* Man löst völlig reines, gepulvertes Chlornatrium mit destillirtem Wasser in einem Glaskolben erhitzt zum Kochen und erhält darin, bis sich ein Theil des Salzes ausgeschieden hat. Alsdann filtrirt man durch einen mit kochendem Wasser umgebenen und mit einer Glasplatte zu bedeckenden Trichter möglichst rasch in einen geräumigen gewogenen Kolben, verschliefst denselben, sobald einige Unzen Flüssigkeit darin sind, mit einer

Korke, lässt erkalten und wägt. Alsdann bestimmt man in einem aliquoten Theil der Lösung das Kochsalz durch Abdampfen in einer Platinschale (zweckmäfsig unter Zusatz von etwas Salmiak, welches das Decrepitiren beim Glühen einigermafsen verhindert).

b) *Bei* 14°. Man lässt die kochend gesättigte Lösung unter häufigem Umschütteln bis auf die genannte Temperatur erkalten, und verfährt alsdann wie in a.

100 Theile Wasser lösen bei 109,7° . . 40,35 Kochsalz.
100 » » » bei 14° . . 35,87 »

19) Bestimmung der Löslichkeit des Gypses.

a) Bei 100°.

b) Bei 12°.

Man digerirt reinen gepulverten schwefelsauren Kalk mit Wasser unter häufigem Umschütteln, zuletzt bei 40 bis 50° (bei dieser Temperatur löst er sich am reichlichsten) längere Zeit, gieſst alsdann die klare Lösung sammt einigem Niederschlag in 2 verschiedene Kolben ab, und erhitzt den einen Theil längere Zeit zum Kochen, — den andern lässt man unter häufigem Umschütteln erkalten und bei 12° längere Zeit stehen. Nach diesen Operationen filtrirt man und bestimmt in den gewogenen Lösungen den Gyps durch Abdampfen und Glühen des Rückstandes.

100 Theile Wasser lösen bei 100° . . . 0,217 wasserfreien Gyps.
100 » » » » 12° . . . . 0,233 » »

20) Analyse der Luft.

Methode 2 (§. 187.). —

O . . .	20,8 Vol.
N . . .	79,2 Vol.
	100,0

21) Trennung des Kali's vom Natron.

Man mischt gewogene Mengen von reinem Chlornatrium und Chlorkalium, und unternimmt

a) eine directe Scheidung nach §. 115. 1. a.

b) eine indirecte nach §. 115. 1. b.

22) Trennung des Eisens vom Mangan.

Man wendet reines Eisenoxyd und reines Manganoxydul-Oxyd an, mischt gewogene Mengen und versucht

a) eine Scheidung mit kohlensaurem **Baryt** (§. 124. 1. β.).
b) » » mit bernsteinsaurem **Ammoniak** (§. 124. 1. α.).

23) Trennung des Arsens, Eisens, **Kalkes und** Kali's. Man mischt gewogene Mengen von reiner **arseniger** Säure, Eisenoxyd, kohlensaurem Kalk und Chlorkalium, **bringt** Alles mit Hülfe von Wasser und Salzsäure in **Lösung** und fällt aus derselben
a) Das Arsen mit Schwefelwasserstoff (§. **97. 2.** a.).
b) Aus dem Filtrat von a. das Eisen mit **Ammoniak** (§. 85. a.).
c) Aus dem Filtrat von b. den Kalk mit **kleesaurem** Ammoniak (§. **76. 2.** b.).
d) Das Filtrat von c. verdampft man zur **Bestimmung** des Natrons, glüht, nimmt nochmals mit **Wasser** auf, fügt etwas Salzsäure zu, verdampft und glüht **wieder** (§. 72. 3.).

24) Trennung des Silbers vom Quecksilber. Man löst gewogene Mengen von reinem Quecksilberoxyd und reinem salpetersauren Silberoxyd in verdünnter Salpetersäure, fällt die Lösung mit Schwefelwasserstoff, und **behandelt** die Schwefelmetalle in einem Strome von Chlorgas (§. **127. 1.** γ.).

25) Analyse des Wassers.
Man bringt reines Kupferoxyd in eine **Kugelröhre, glüht** es, und bestimmt das Gewicht der Röhre sammt dem Kupferoxyd. Man leitet jetzt einen langsamen Strom (durch Hindurchstreichen durch Kalilauge, dann durch **Schwefelsäure** gereinigtes und getrocknetes) Wasserstoffgas durch dieselbe, nachdem man auf der andern Seite der **Kugelröhre** eine gewogene Chlorcalciumröhre mittelst eines **Korkstopfens** angepasst hat. Wenn jede Spur von Luft aus dem **Apparate** vertrieben ist, erhitzt man das Kupferoxyd zum **starken** Glühen, während man gleichzeitig den hinteren **Theil der** Kugelröhre, sammt dem Stopfen mit einer kleinen **Weingeistlampe** über 100° erhitzt. Wenn alles Kupferoxyd **reducirt ist,** nimmt man erst die die Kugel erhitzende, dann auch **die** andere Lampe weg, lässt das Gas bis zum Erkalten weiter **hindurch**streichen, und wägt alsdann erst die Kugelröhre, dann die Chlorcalciumröhre. Die Gewichtszunahme der letzteren giebt die Quantität des gebildeten Wassers, die **Gewichtsab**nahme der ersteren die Menge des in demselben **enthaltenen** Sauerstoffs an. —

26) Analyse des Messings.

Messing besteht, wie bekannt, im Wesentlichen aus 25 bis 35 Proc. Zink und 65 bis 75 Proc. Kupfer. Aufserdem enthält es in der Regel noch kleine Mengen von Zinn und Blei.

Man verwendet zur Analyse etwa 4 Grm. Dieselben werden in Salpetersäure gelöst und nach §. 129. 6. a. von dem ungelöst bleibenden Zinnoxyd getrennt. — Die Lösung wird unter Zusatz von reiner Schwefelsäure stark eingeengt, dann mit Wasser verdünnt und das nach längerem Stehen sich abscheidende schwefelsaure Bleioxyd nach §. 87. 2. a. bestimmt. — Das Filtrat wägt man, nimmt davon einen gewogenen Theil (etwa die Hälfte) und fällt daraus das Kupfer mit Schwefelwasserstoff (§. 90. 1. c.); in der vom Schwefelkupfer abfiltrirten Flüssigkeit wird das Zink nach §. 80. a. bestimmt. —

(Ganz nach derselben Weise werden die dem Messing ähnlichen Legirungen, als Tomback, Prinzmetall, Similor, Mannheimer Gold etc. analysirt.)

27) Analyse von Kupferzinnlegirungen (Bronze, Kanonenmetall etc.). Dieselben enthalten aufser Kupfer und Zinn meist kleine Mengen von Blei und Eisen, zuweilen auch Zink.

Enthalten dieselben nicht sehr viel Zinn, so kann man so wie bei 26.) verfahren, — im andern Falle erhitzt man die Legirung (etwa 3 Grm.) in einer Kugelröhre in einem Strome von Chlorgas und fängt die flüchtigen Chlormetalle (Chlorzinn, Chlorzink und Chloreisen) in salzsäurehaltigem Wasser auf, während man Blei und Kupfer in der Röhre zurückbehält (§. 127. 1. γ.). Man leitet nun durch die Röhre einen Strom von Wasserstoffgas, während man die Chlorverbindungen erhitzt. Sie werden dadurch in regulinische Metalle verwandelt. Man wägt sie sammt der Röhre, löst sie in Salpetersäure, wägt die Röhre leer und kennt so ihre Summe. Bestimmt man nun in der Lösung den kleinen Gehalt an Blei nach §. 127. 14., so ergiebt die Differenz das Kupfer. — Aus der oben erhaltenen salzsauren Lösung fällt man das Zinn durch Schwefelwasserstoff (§. 96. c.), und im Filtrat trennt man Eisen und Zink nach §. 124. 4. durch bernsteinsaures Ammoniak.

28) Analyse von Argentan.

Das Argentan besteht, wie bekannt, der Hauptsache nach aus Zink, Nickel und Kupfer. Es enthält meist etwas Eisen, zuweilen auch Zinn und Kobalt, selten wägbare Spuren von Arsen.

Der im Folgenden angedeutete Gang bezieht sich nur auf die Hauptbestandtheile.

Man löst etwa 3 Grm. in Salpetersäure, und fällt das Kupfer durch Schwefelwasserstoff (§. 90. 1. c.). Aus dem Filtrat fällt man nach Entfernung des Schwefelwasserstoffüberschusses Zink und Nickel mit kohlensaurem Natron und trennt beide nach einer der §. 124. 10. angegebenen Methoden. —

29) Analyse des Schiefspulvers (nach Gay-Lussac).

a) *Feuchtigkeitsbestimmung.* Man wägt etwa 2 bis 3 Grm. des fein zerriebenen Pulvers und trocknet es bei 100°. (Noch genauer werden die Resultate, wenn man ohne Erwärmung im luftleeren Raum über Schwefelsäure trocknet.)

b) *Salpeterbestimmung.*
Man übergiefst etwa 3 Grm. des fein geriebenen Pulvers mit heifsem Wasser, digerirt einige Zeit, filtrirt auf einem gewogenen Filter ab, trocknet den Filterinhalt nach dem Auswaschen bei 100° und findet den Salpeter aus der Differenz. — Will man ihn direct wägen, so braucht man nur das Filtrat abzudampfen (§. 71. 2.).

c) *Bestimmung des Schwefels.*
Man mengt 1 Theil (etwa 1 bis 1,5 Grm.) des fein geriebenen Pulvers mit der gleichen Menge wasserfreien, reinen (schwefelsäurefreien) kohlensauren Natrons, mischt alsdann 1 Theil reinen Salpeter und 4 Theile reines und trocknes Kochsalz zu, und erhitzt das Gemenge in einem Platintiegel, bis die Verbrennung erfolgt und die Masse somit weifs geworden ist. Dann löst man die geschmolzene Salzmasse in Wasser, säuert mit Salzsäure an und fällt die durch Oxydation des Schwefels entstandene Schwefelsäure mit Chlorbaryum (§. 100. I.).

d) *Bestimmung der Kohle.* Sie ergiebt sich aus der Differenz.

30) Analyse des Natroliths.

Die wesentlichen Bestandtheile des Natroliths sind, wie bekannt: Natron, Thonerde, Kieselsäure und Wasser. — Aufserdem findet man zuweilen Kalk und Eisenoxyd.

Man reibt 4 bis 5 Grm. des Minerals fein, trocknet das Pulver bei 100° und verwendet

a) etwa 2 Grm. zur Bestimmung des Wassers (§. 14. e.).

b) Etwa 2 Grm. digerirt man bei gelinder Wärme mit concentrirter Salzsäure bis zur völligen Zersetzung (welche leicht erfolgt), scheidet alsdann die Kieselerde nach §. 106. II. b. ab, fällt aus dem Filtrat die Thonerde nach §. 78. a., und bestimmt endlich das Natron nach §. 72. 3.

31) Analyse des Talkes.

Die wesentlichen Bestandtheile des Talkes sind, wie bekannt: Magnesia und Kieselsäure, aufser auf diese hat man jedoch stets auf Wasser und meist auch auf Eisen und Thonerde Rücksicht zu nehmen.

Das Mineral wird sehr fein gepulvert und das Pulver im Wasserbade getrocknet.

Man verwendet

a) etwa 4 Grm. zur Wasserbestimmung (§. 14. e.).

b) Den von Neuem gewogenen Rückstand von a) schliefst man nach §. 20. α. mit kohlensaurem Natron auf, scheidet die Kieselerde wie gewöhnlich ab, fällt Eisenoxyd und Thonerde (welche nach §. 123. A. a. zu trennen sind) mit Ammoniak, dann die Magnesia mit phosphorsaurem Natron (§. 77. 2.).

32) Analyse des Kaolins.

Der Porzellanthon enthält als Hauptbestandtheile Thonerde, Kieselerde und Wasser. Man findet aufserdem darin nicht selten kleine Mengen von Alkalien, kohlensaurem Kalk, Magnesia, Mangan und Eisenoxyd; auch ist er in der Regel gemengt mit mehr oder weniger Quarzsand. Die fein geriebene Erde wird im Wasserbade getrocknet.

a) Man verwendet etwa 2 Grm. zur Wasserbestimmung (§. 14. e.).

b) Man digerirt und kocht etwa 5 Grm. mit reiner concentrirter Schwefelsäure (am besten in einer Platinschale) bis zur vollständigen Zersetzung, verdampft fast zur Trockne, digerirt und erhitzt den Rückstand mit concentrirter Salzsäure, verdünnt mit Wasser, filtrirt und wäscht den Rückstand völlig aus. — Im Filtrat bestimmt man die Thonerde, ferner etwaigen Kalk, Bittererde, Eisen und Mangan, — der Rückstand besteht aus abgeschiedener Kieselsäure,

gemengt mit Quarzsand. Durch Kochen mit einer Lösung von kohlensaurem Natron wird jene ausgezogen. —

c) Soferne Kohlensäure vorhanden ist, verwendet man zu ihrer Bestimmung (§. 105. II. b. β. aa.) eine dritte Portion.

33) Analyse des Glases.

a) Man schliefst etwa 3 Grm. des fein gepulverten Glases mit kohlensaurem Natron auf und bestimmt in dieser Portion die Kieselerde, den Kalk, die Bittererde, die Thonerde, das Eisen, Mangan etc.

b) Man schliefst eine etwa eben so grofse Menge (welche ganz fein geschlämmt sein muss) mit Barythydrat (§. 20. β.) oder mit Flussspath und Schwefelsäure (§. 106. II. c. β.) auf, zur Bestimmung der Alkalien.

34) Analyse des Magneteisens.

(Vergleiche die §. 124. 5. angegebenen Methoden.)

FeO . . .	450,00	. . .	31,04
Fe_2O_3 . . .	1000,00	. . .	68,96
	1450,00		100,00

35) Analyse des Bleiglanzes. (Nach §. 111. II. c.) (Procentische Zusammensetzung, siehe §. 57. f.).

36) Analyse des Dolomits.

Bestandtheile: Kalk, Bittererde, Kohlensäure.

Das Mineral wird gepulvert und bei 100° getrocknet.

a) Man verwendet etwa 2 Grm. zur Bestimmung der Kohlensäure nach §. 105. II. b. α. oder β.

b) Man löst eine etwa gleiche Menge vorsichtig (in einem schief zu stellenden Kolben) in Salzsäure und trennt in der Lösung Kalk und Bittererde nach §. 117. 6. a. — Ein in Salzsäure unlöslicher Rückstand ist in der Regel nur Quarzsand.

37) Analyse des Kobaltglanzes.

Bestandtheile: Schwefel, Arsen, Kobalt, Eisen.

Man digerirt etwa 3 bis 4 Grm. des feingepulverten Minerals in einem Kolben mit starker Salpetersäure, bis die Einwirkung schwächer wird, fügt starke Salzsäure zu und erwärmt, bis der abgeschiedene Schwefel rein gelbe Farbe zeigt. Man verdünnt, filtrirt den Schwefel auf einem gewogenen Filter ab, — fällt aus dem Filtrat die gebildete Schwefelsäure mit Chlorbaryum, — entfernt den Barytüberschuss durch Zusatz ver-

dünnter Schwefelsäure, reducirt die Arsensäure mittelst schwefliger Säure (§. 97. 2. b.), fällt alsdann das Arsen mit Schwefelwasserstoff, und trennt endlich Kobalt und Eisen nach §. 124. 2.

38) Analyse einer Pflanzenasche.
(Methode §. 173 — 180.)

39) Analyse einer Ackererde.
(Methode §. 181 — 184.)

40) Analyse eines Mineralwassers.
(Methode §. 166 — 172.)

B. Organische Analysen.

41) Analyse des Rohrzuckers.
Man wähle völlig reine, weifse Krystalle. Dieselben werden zerrieben und bei 100° getrocknet (§. 140. a. α.).

12 C . . .	900,00 . . .	42,10
11 H . . .	137,50 . . .	6,44
11 O . , .	1100,00 . . .	51,46
	2137,50	100,00

42) Analyse des Terpentinöls.
Dasselbe muss völlig wasserfrei und frisch rectificirt sein (§. 144.).

5 C . . .	375,00 . . .	88,24
4 H . . .	50,00 . . .	11,76
	425,00	100,00

43) Analyse einer fetten Substanz (Stearin, Oelsäure, Wachs oder dergl. §. 145.).

44) Analyse des Harnstoffs.
a) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung (§. 146. a.).
b) Stickstoffbestimmung, nach Varrentrapp und Will, §. 149.

2 C = 150,00	. . .	19,99
2 N = 350,50	. . .	46,70
4 H = 50,00	. . .	6,66
2 O = 200,00	. . .	26,65
750,50		100,00

45) Analyse der Harnsäure.

a) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung (§. 146. a.).

b) Stickstoffbestimmung nach Dumas (§. 148.).

5 C =	375,00 . . .	35,69
2 N =	350,50 . . .	33,37
2 H =	25,00 . . .	2,38
3 O =	300,00 . . .	28,56
	1050,50	100,00

46) Analyse des Cyanquecksilbers.

Stickstoffbestimmung nach Liebig (§. 147.).

Hg . . .	1250,90 . . .	79,36
2 C . . .	150,00 . . .	9,52
N . . .	175,25 . . .	11,12
	1576,15	100,00

47) Analyse des weinsauren Silberoxyds.

a) Silberbestimmung (§. 86. 4).

b) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung (§. 140. a. α.).

AgO =	1449,01 . . .	63,72
4 C =	300,00 . . .	13,19
2 H =	25,00 . . .	1,10
5 O =	500,00 . . .	21,99
	2274,01	100,00

48) Analyse des Blutlaugensalzes.

a) Verbrennung mit chromsaurem Bleioxyd (§. 146. a.).

b) Stickstoffbestimmung nach Varrentrapp und Wil (§. 149.).

c) Kalibestimmung (als Chlorkalium) nach §. 71. —

d) Bestimmung des Eisens (§. 110. III. b.).

e) Wasserbestimmung (§. 14. d.).

2 K . . .	977,88 . . .	36,03
6 C . . .	450,00 . . .	17,04
3 N . . .	525,75 . . .	19,90
1 Fe . . .	350,00 . . .	13,25
3 aq. . . .	337,50 . . .	12,78
	2641,13	100,00

49) Analyse des Chinins.

a) Kohlenstoff- und Wasserstoffbestimmung (§. 146.).

b) Stickstoffbestimmung (§. 149.).

c) Atomgewichtsbestimmung.

α) Aus dem Platindoppelsalz (§. 94. a.).

β) Aus der Zunahme beim Ueberleiten von salzsaurem Gas (§. 153. b.).

20 C . . .	1500,00 . . .	74,06
12 H . . .	150,00 . . .	7,41
1 N . . .	175,25 . . .	8,65
2 O . . .	200,00 . . .	9,88
	2025,25	100,00

50) Bestimmung des specifischen Gewichts des Camphordampfes (§. 154.).

(Berechnetes Resultat siehe §. 165.)

Anhang.

I. Analytische Belege.

1) Aus Glasgefäfsen destillirtes Wasser (zu §. 34. 1.). 42,41 Grm. aus einem hohen Kolben mit Liebig'schem Kühlapparat höchst vorsichtig destillirtes Wasser hinterliefsen, in einer Platinschale abgedampft, 0,0018 geglühten Rückstand, d. i. $\frac{1}{23561}$. —

2) Schwefelsaures Kali und Alkohol (zu §. 42. a.).
   a) Geglühtes reines schwefelsaures Kali mit absolutem Alkohol unter häufigem Schütteln einige Tage kalt digerirt, lieferte ein Filtrat, welches mit Wasser verdünnt und mit Chlorbaryum versetzt, am Anfang völlig klar blieb und erst nach längerer Zeit ein schwaches Opalisiren zeigte. Beim Abdampfen zur Trockne blieb ein sehr geringer, aber immerhin deutlich auf Schwefelsäure reagirender Rückstand.
   b) Dasselbe Salz in gleicher Weise unter Zusatz von etwas reiner concentrirter Schwefelsäure behandelt, lieferte ein Filtrat, welches, in Platin verdampft, einen ganz deutlichen, feuerbeständigen Rückstand von schwefelsaurem Kali hinterliefs.

3) Verhalten des Chlorkaliums an der Luft und beim Erhitzen (§. 42. c.).
   0,9727 Grm. geglühtes (nicht geschmolzenes) reines Chlorkalium verloren, 10 Minuten in einem offenen Platinschälchen in dunkler Rothglühhitze erhalten, 0,0007 Grm., — weitere 10 Minuten bei derselben Temperatur erhalten, blieb das Gewicht völlig gleich. — Zum hellen Rothglühen erhitzt, bis halb geschmolzen, nahm das Salz um 0,0009 Grm. weiter

ab, — sehr stark geglüht, bis ganz geschmolzen, verlor e weitere 0,0034 Grm. — An der Luft stehend hatte dasselb nach 18 Stunden an Gewicht nicht im mindesten zug nommen.

4) Löslichkeit des Kaliumplatinchlorids in Alkoh (zu §. 42. d.).

a) *Bei Abwesenheit von freier Salzsäure.*

α) Ueberschüssiges völlig reines, frisch gefälltes Kaliumplati chlorid wurde mit Alkohol von 97,5 Proc. 6 Tage lang unt häufigem Umschütteln in einer verschlossenen Flasch bei 15 bis 20° C. digerirt. — 72,5 Grm. des völlig far losen Filtrats hinterliefsen, in einer Platinschale ve dampft, 0,0060 Grm. bei 100° getrockneten Rückstan Sonach erfordert 1 Th. Kaliumplatinchlorid zur Lösu 12083 Theile.

β) Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 76 Pro gemacht. Das Filtrat war so gut wie nicht gefärb Beim Abdampfen schwärzte es sich ein wenig, dah der Rückstand als Platin bestimmt wurde. — 75,5 Gr gaben 0,0080 Grm. Platin, entsprechend 0,020 Grm Doppelsalz. — Demnach löst sich 1 Theil desselben i 3775 Thln. Spiritus von 76 Gewichtsprocenten.

γ) Derselbe Versuch wurde mit Weingeist von 55 Pro angestellt. Das Filtrat war sichtbar gelblich. 63,2 Grm hinterliefsen 0,0241 Grm. Platin, entsprechend 0,06 Doppelsalz. — Demnach löst sich 1 Th. Kaliumplati chlorid in 1053 Theilen Weingeist von 55 Proc.

b) *Bei Anwesenheit von freier Salzsäure.*

Frisch gefälltes Kaliumplatinchlorid wurde mit Spiritus v 76 Proc., dem etwas Salzsäure zugesetzt war, kalt digeri — 67 Grm. Lösung (dieselbe war gelblich gefärbt) hinte liefsen 0,0146 Grm. Platin, welche entsprechen 0,0365 Grm Kaliumplatinchlorid. — Demnach löste sich 1 Th. des Do pelsalzes in 1835 Thln. des salzsäurehaltigen Weingeistes.

5) Schwefelsaures Natron und Alkohol (zu §. 43. a.). Versuche mit reinem, wasserfreiem schwefelsauren Natro nach der in 2. angegebenen Weise angestellt, zeigten, da dasselbe sich zu reinem, wie auch zu schwefelsäurehaltige Alkohol ebenso wie das schwefelsaure Kali verhalte.

6) Verhalten des geglühten schwefelsauren Natrons an der Luft (zu §. 43. a.).
2,5169 Grm. wasserfreies schwefelsaures Natron nahmen auf einem unbedeckten Uhrglase an einem heifsen Sommertag während einiger Minuten an Gewicht nicht zu, — nach 5 Stunden hingegen wogen sie 0,0061 Grm. mehr.

7) Versuche mit salpetersaurem Natron (§. 43. b.).
a) 4,5479 Grm. reines salpetersaures Natron nahmen (im April bei heiterem Wetter) in geschmolzenem Zustande in 24 Stunden 0,0006 an Gewicht zu.
b) 4,5479 Grm. reines salpetersaures Natron wurden in einer Platinschale in Wasser gelöst, reine Salpetersäure zugesetzt, im Wasserbade zur Trockne verdampft, dann vorsichtig erhitzt, bis die Masse auf dem Boden anfing zu schmelzen. Nach dem Erkalten gewogen, betrug der Inhalt der Schale 4,5503. — Derselbe wurde nun weiter erhitzt bis zum völligen Schmelzen des Inhalts. Er wog alsdann 4,5474 Grm.

8) Verhalten des Chlornatriums an der Luft (zu §. 43. c.).
4,3281 Grm. chemisch reines, stark geglühtes (nicht geschmolzenes), neben Schwefelsäure erkaltetes Chlornatrium nahmen ¾ Stunden lang an der (etwas feuchten) Luft stehend, an Gewicht zu um 0,0009 Grm.

9) Verhalten des Chlornatriums beim Glühen für sich und mit Salmiak.
4,3281 Grm. chem. reines geglühtes Chlornatrium wurden in in einer mittelgrofsen Platinschale in Wasser gelöst, reiner Salmiak zugesetzt, abgedampft und gelinde erhitzt, bis scheinbar keine Salmiakdämpfe mehr entwichen. Das Gewicht betrug 4,3334. Nachdem nochmals 2 Minuten lang ganz gelinde geglüht, betrug es 4,3314. — Kurze Zeit im Rothglühen erhalten, betrug es 4,3275. — 2 Minuten lang im hellen Rothglühen erhalten (man sah weifse Dämpfe entweichen), betrug es 4,3249. —

10) Verhalten des Salmiaks beim Abdampfen und Trocknen (zu §. 44. a.).
0,5625 Grm. reiner, völlig trockner Salmiak wurden in einer Platinschale in Wasser gelöst, im Wasserbade abgedampft

sogleich, von Ammoniak erst nach langem Stehen getrübt wurde. 84,82 Grm. Lösung hinterliefsen 0,0060 BaO,CO_2, demnach löst sich 1 Th. desselben in 14137 Theilen.

b) *In heifsem.* Derselbe kohlensaure Baryt 10 Minuten lang mit reinem destillirten Wasser gekocht, lieferte ein Filtrat, welches dieselben Reactionen zeigte, wie das kaltbereitete, und beim Erkalten vollkommen klar blieb. 84,82 Grm der heifsen Lösung hinterliefsen beim Abdampfen 0,0055 Grm. — Demnach löst sich 1 Theil desselben in 15421 Th. kochenden Wassers.

13) Löslichkeit des kohlensauren Baryts in Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammoniak enthält (zu §. 45. b.).

Eine Auflösung von chemisch reinem Chlorbaryum wurde mit Ammoniak und kohlensaurem Ammoniak im Ueberschuss versetzt, gelinde erwärmt und 12 Stunden stehen gelassen. — Die abfiltrirte Lösung blieb mit Schwefelsäure vollkommen klar, nach sehr langem Stehen schied sich ein kaum sichtbarer Niederschlag ab. 84,820 Grm. derselben hinterliefsen, in einer kleinen Platinschale abgedampft und gelinde geglüht, 0,0006 Grm. — Demnach hatten 141000 Flüssigkeit 1 Theil Salz gelöst. —

Gleiche Resultate wurden erhalten, als der Lösung vor der Fällung Salmiak zugesetzt wurde.

14) Löslichkeit des Kieselfluorbaryums in Wasser (zu §. 45. c.).

a) Frisch gefälltes, vollständig ausgewaschenes Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser unter häufigem Umschütteln 4 Tage hindurch kalt digerirt. — Das Filtrat gab mit verdünnter Schwefelsäure sogleich, mit Gypslösung nach 1 bis 2 Secunden sehr sichtbare Trübungen, und nach einigem Stehen Niederschläge. 84,82 Grm. desselben hinterliefsen 0,0223 Grm. scharf getrockneten Rückstand, also erforderte 1 Th. Salz 3802 Thle. Wasser.

b) Frisch gefälltes Kieselfluorbaryum von anderer Bereitung wurde mit Wasser zum Kochen erhitzt und die Lösung erkalten gelassen (wobei sich gelöst gewesenes Salz ausschied). Die mit dem ungelösten Salz alsdann noch lange kalt in Berührung gelassene Flüssigkeit zeigte zu Gypssolution dasselbe Verhalten wie die in a) genannte. 84,82 Grm.

hinterliefsen 0,0250. Demnach erforderte 1 Theil Salz 3392 Thle. Wasser.

15) Löslichkeit des Kieselfluorbaryums in Salzsäure enthaltendem Wasser (zu §. 45. c.). —

a) Frisch gefälltes reines Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser, welches mit Salzsäure angesäuert war, 3 Wochen lang unter häufigem Umschütteln kalt digerirt. Das Filtrat gab mit Schwefelsäure einen ziemlich starken Niederschlag. 84,82 Grm. hinterliefsen 0,1155 Grm. scharf getrockneten Rückstand. Rechnet man denselben als Kieselfluorbaryum, so kommen auf 1 Th. 733 Thle. Flüssigkeit.

b) Frisch gefälltes reines Kieselfluorbaryum wurde mit Wasser, welches ganz wenig Salzsäure enthielt, zum Kochen erhitzt. Auf 12° erkaltet hinterliefsen 84,82 Grm. des Filtrats 0,1322 Grm. Rückstand. Verhältniss wie 1 : 640.

NB. Die Lösung in Salzsäure erfolgt nicht ohne Zersetzung, wenigstens enthielt der Rückstand, auch nach dem Glühen, ziemlich viel Chlorbaryum.

16) Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Wasser (zu §. 46. a.).

a) *Von* 14°.

84,82 Grm. durch viertägige Digestion von frisch niedergeschlagenem schwefelsauren Strontian mit Wasser bei gewöhnlicher Temperatur bereitete Lösung hinterliefsen 0,0123 Grm. schwefelsauren Strontian, also löst sich 1 Th. SrO,SO_3 in 6895 Thln. Wasser.

b) *Von* 100°. —

84,82 Grm. durch mehrstündiges Kochen von frisch gefälltem schwefelsauren Strontian mit Wasser bereitete Lösung hinterliefsen 0,0088 Grm., also löst sich 1 Theil SrO, SO_3 in 9638 Thln. kochenden Wassers.

17) Löslichkeit des schwefelsauren Strontians in Salzsäure und Schwefelsäure enthaltendem Wasser (zu §. 46. a.).

a) 84,82 Grm. durch dreitägige Digestion bereitete Lösung hinterliefsen 0,0077 Grm. SrO,SO_3.

b) 42,41 Grm. durch viertägige Digestion bereitete Lösung hinterliefsen 0,0036 Grm.

c) Reiner kohlensaurer Strontian wurde in überschüssiger Salzsäure gelöst, die Lösung mit überschüssiger Schwefel-

säure gefällt und 14 Tage in der Kälte stehen gelassen. 84,42 Grm. des Filtrats hinterliefsen 0,0066 Grm.

Nach a) bedarf	1 Th.	SrO,SO_3	. .	11,016	Thle.
» b) »	1 Th.	»	» . .	11,780	»
» c) »	1 Th.	»	» . .	12,791	»
			Mittel	11,862	

18) Löslichkeit des kohlensauren Strontians in kaltem Wasser (zu §. 46. b.).
Frisch gefällter, völlig ausgewaschener SrO,CO_2 wurde mit destillirtem Wasser unter häufigem Umschütteln einige Tage lang kalt digerirt. 84,8200 Lösung hinterliefsen abgedampft 0,0047 geglühten Rückstand. 1 Theil erfordert somit 18045 Theile Wasser zur Lösung.

19) Löslichkeit des kohlensauren Strontians in Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammoniak enthält (zu §. 46. b.).
Eine andere Portion des in 18) genannten kohlensauren Strontians wurde 4 Wochen lang mit der genannten Flüssigkeit wie in Nro. 18. digerirt. 84,82 Grm. hinterliefsen 0,0015 Grm. SrO,CO_2, also erfordert 1 Theil 56545 Theile.
Fällt man Chlorstrontiumlösung mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak nach §. 75. 2. a., so wird das Filtrat nach Zusatz von Alkohol durch Schwefelsäure nicht getrübt.

20) Löslichkeit des CaO,CO_2 in kaltem Wasser (zu §. 47. b.).
Eine wie in 21) heifs bereitete Lösung wurde 4 Wochen unter häufigem Umschütteln mit dem ungelöst gebliebenen Niederschlag kalt digerirt. 84,82 Grm. hinterliefsen 0,0080 CaO,CO_2, 1 Th. erfordert demnach 10601 Theile.

21) Löslichkeit des kohlensauren Kalkes in kochendem Wasser (zu §. 47. b.).
Frisch gefälter CaO,CO_2 wurde mit destillirtem Wasser längere Zeit gekocht. 42,4100 Lösung hinterliefsen beim Abdampfen und schwachen Glühen des Rückstandes 0,0048 CaO,CO_2, also erfordert 1 Th. desselben 8834 Theile siedenden Wassers.

22) Löslichkeit des CaO,CO_2 in Wasser, welches Ammoniak und kohlensaures Ammoniak enthält (zu §. 47. b.).

Reine Chlorcalciumlösung wurde mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak gefällt, 24 Stunden stehen gelassen, dann filtrirt. 84,82 Grm. hinterliefsen 0,0013 Grm. CaO,CO_2, also erfordert 1 Th. 65246 Theile.

23) Verhalten des CaO,CO_2 beim Glühen in einem Platintiegel (zu §. 47. b.).
0,7955 Grm. völlig trocknen kohlensauren Kalkes wurden in einem kleinen und dünnen Platintiegel der allmälig gesteigerten, zuletzt möglichst starken Hitze einer guten Berzelius'schen Lampe ausgesetzt. Der Tiegel war offen und lag schief (Fig. 29). Nach der ersten ¼ Stunde wogen sie 0,6482, — nach ½ Stunde 0,6256, — nach 1 Stunde 0,5927, — nach ¾ Stunden ebensoviel. Dies entspricht 74,5 Proc. (berechnet 56,00 Proc. Kalk). Also war noch lange nicht alle CO_2 ausgetrieben.

24) Zusammensetzung des bei 100° getrockneten kleesauren Kalkes (zu §. 47. c.).
0,8510 reiner, scharf getrockneter kohlensaurer Kalk, in Salzsäure gelöst, mit oxalsaurem Ammoniak und Ammoniak gefällt, auf gewogenem Filter bei 100° getrocknet bis zu constantem Gewicht, gaben 1,2461 kleesauren Kalk. Berechnet man denselben als CaO,C_2O_3 + aq., so enthält die gefundene Menge 0,4772 CaO = 56,07 Proc. im kohlensauren Kalk. — Die Rechnung verlangt 56,00 Proc.

25) Verhalten der schwefelsauren Magnesia an der Luft und beim Glühen (zu §. 48. a.).
0,8135 Grm. völlig reine, wasserfreie MgO,SO_3 nahmen an einem klaren, warmen Junitag in einem bedeckten Platintiegel während ½ Stunde um 0,004 Grm. an Gewicht zu, — während 12 Stunden um 0,067 Grm. — Im offenen Tiegel konnte sie wegen fortwährenden Zunehmens nicht mit Genauigkeit gewogen werden. —
0,8135 Grm. verloren, eine Zeit lang ganz schwacher Glühhitze ausgesetzt, an Gewicht Nichts, — 5 Minuten stark roth geglüht, nahmen sie um 0,0075 Grm. ab. Der Rückstand löste sich alsdann in Wasser nicht mehr klar.

26) Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in reinem Wasser (zu §. 48.).
a) Frisch gefällte basisch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia

wurde, nachdem sie mit Wasser vollkommen ausgewaschen worden war, mit Wasser von etwa 15° unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang digerirt. 84,42 Grm. der abfiltrirten Lösung hinterliefsen . . . 0,0047 Grm. pyrophosphorsäure Magnesia.

b) Derselbe Niederschlag wurde auf gleiche Weise 3 × 24 Stunden digerirt.
84,42 Grm. Filtrat hinterliefsen . . . . . 0,0043 Grm.
Mittel 0,0045 Grm.
entsprechend 0,00552 wasserfreiem Doppelsalz. Also löst sich 1 Theil desselben in 15293 Thln. reinem Wasser.

Die kalt gesättigte Lösung gab, mit Ammoniak versetzt, nach kurzer Zeit einen deutlichen krystallinischen Niederschlag; — mit phosphorsaurem Natron blieb sie völlig klar, auch nach 2 Tagen zeigte sich kein Niederschlag; — mit phosphorsaurem Natron und Ammoniak entstand ein eben so starker Niederschlag, als durch Ammoniak allein.

27) Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in ammoniakhaltigem Wasser (zu §. 48. b.). —

a) Reine basisch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia wurde in möglichst wenig Salpetersäure gelöst, viel Wasser zugesetzt und sodann Ammoniak im Ueberschuss. Nach 24 Stunden filtrirte man die Flüssigkeit ab, ihre Temperatur war 14°. — 84,42 Grm. hinterliefsen 0,0015 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00184 wasserfreiem Doppelsalz. 1 Theil des letzteren erfordert demnach 45880 Theile ammoniakhaltiges Wasser.

b) Reine basisch phosphorsaure Ammoniak-Magnesia wurde mit ammoniakhaltigem Wasser 4 Wochen unter häufigem Umschütteln digerirt, dann die Flüssigkeit (Temperatur 14°) abfiltrirt. 126,63 Grm. hinterliefsen 0,0024 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00296 Doppelsalz. Also löst sich 1 Th. des letzteren in 42780 Thln. ammoniakhaltigen Wassers. — Nach a. und b. im Mittel in 44330 Thln.

28) Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in Salmiak enthaltendem Wasser (zu §. 48. b.).

Frisch gefälltes, völlig ausgewaschenes Salz wurde mit einer 1 Salmiak auf 5 Wasser enthaltenden Lösung kalt digerirt.

18,4945 Grm. des Filtrats hinterliefsen 0,0020 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00245 Doppelsalz. Also löst sich 1 Th. desselben in 7548 Thln. —

29) Löslichkeit der basisch phosphorsauren Ammoniak-Magnesia in Salmiak und Ammoniak enthaltendem Wasser (zu §. 48. b.). —
Frisch gefälltes, wohl ausgewaschenes Salz wurde mit einer 1 Salmiak auf 7 ammoniakhaltiges Wasser enthaltenden Lösung kalt digerirt. 23,1283 Lösung hinterliefsen 0,0012 pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,00148 Doppelsalz. 1 Th. bedarf also 15627 Theile.

30) Löslichkeit der reinen Magnesia in Wasser (zu §. 48. d.).
a) *In kaltem*:
Völlig reine, wohl krystallisirte schwefelsaure Magnesia wurde in Wasser gelöst, die Lösung mit kohlensaurem und kaustischem Ammoniak gefällt, der Niederschlag auf's vollständigste ausgesüfst (er enthielt trotzdem noch eine entdeckbare Spur Schwefelsäure), in reiner Salpetersäure mit Vermeidung eines Säureüberschusses gelöst, neuerdings mit kohlensaurem und reinem Ammoniak gefällt und der Niederschlag wiederum auf's vollständigste ausgewaschen. — Die so gewonnene, völlig reine basisch kohlensaure Magnesia wurde in einem Platintiegel bis zu völlig constant bleibendem Gewicht geglüht, dann mit destillirtem Wasser, welches beim Abdampfen keine Spur fixen Rückstand liefs, auch von Chlor vollkommen frei war, unter häufigem Umschütteln 24 Stunden kalt digerirt.

α) 84,82 Grm. gaben, vorsichtig in einer Platinschale abgedampft, geglühten Rückstand 0,0015; demnach erfordert 1 Theil reine Magnesia 56546
Theile kaltes Wasser.
Nachdem die Magnesia noch weitere 48 Stunden mit dem Wasser digerirt worden war, lieferten

β) 84,82 Grm. 0,0016, demnach erfordert 1 Theil 53012

γ) 84,82 Grm. 0,0015 56546

also im Mittel 55368

Die kalt bereitete Magnesialösung reagirt schwach, aber deutlich, alkalisch, am deutlichsten ist die Reaction sichtbar, wenn man sehr schwach geröthete Lackmustinctur damit vermischt; übrigens lässt sie sich auch an schwach geröthetem Lackmuspapier, sowie an Curcuma- und Georginenpapier recht gut wahrnehmen, soferne man die Papiere nur einige Zeit mit der Lösung in Berührung lässt.

Von kohlensauren Alkalien wird die Lösung weder so, noch beim Kochen getrübt.

Mit phosphorsaurem Natron bleibt sie ebenfalls klar, setzt man aber Ammoniak zu, so trübt sie sich nach kurzem Schütteln und es scheidet sich nach einigem Stehen ein deutlicher Niederschlag von basisch phosphorsaurer Ammoniak-Magnesia ab.

b) *In heifsem.*

Kocht man reine Magnesia mit Wasser, so erhält man eine Lösung, welche sich in jeder Beziehung wie eine kalt bereitete verhält. Beim Erkalten trübt sie sich nicht, ebenso wenig trübt sich eine kalt bereitete Lösung beim Kochen. — 84,82 Grm. kochend bereiteter Lösung hinterliefsen 0,0016 Grm. MgO.

31) Fällbarkeit der Thonerde durch Ammoniak etc. (zu §. 49. a.).

a) Versetzt man eine neutrale Thonerde- oder auch Alaunlösung mit Ammoniak, so entsteht, wie bekannt, ein gelatinöser Niederschlag von Thonerdehydrat. Vermehrt man den Zusatz des Ammoniaks, so dass es zuletzt in bedeutendem Ueberschuss vorhanden ist, so verschwindet der Niederschlag mehr und mehr, ihn ganz zu lösen gelingt jedoch nicht.

b) Gieſst man einen Tropfen einer verdünnten Alaunlösung in viel Ammoniak, so erhält man nach dem Umschütteln eine fast völlig klare Lösung, nach längerem Stehen setzen sich jedoch auch aus einer solchen leichte Flocken ab.

c) Filtrirt man eine mit viel Ammoniak versetzte Thonerdelösung

α) und erhitzt das Filtrat anhaltend zum Kochen, so scheiden sich allmälig in dem Verhältniss als der Ammoniaküberschuss entweicht, Flocken von Thonerdehydrat aus.

β) und versetzt das Filtrat mit Salmiaklösung, so scheidet sich alsobald ein sehr bemerklicher flockiger Niederschlag von Thonerdehydrat ab; in der Art, dass bei genugsamer Menge Salmiak alles gelöst gewesene Thonerdehydrat sich ausscheidet.

γ) und versetzt das Filtrat mit anderthalb kohlensaurem Ammoniak, so zeigt sich dieselbe Erscheinung, wie bei β.

δ) und versetzt das Filtrat mit Chlornatrium- oder Chlorkaliumlösung, so scheidet sich kein Niederschlag ab. Nach mehreren Tagen setzen sich (in Folge des durch Verdunstung verminderten Ammoniakgehalts) leichte Flocken ab.

d) Fällt man eine neutrale Thonerdelösung mit kohlensaurem Ammoniak oder eine durch Salzsäure oder Salpetersäure stark saure mit reinem Ammoniak, oder setzt man, soferne man mit einer neutralen zu thun hat, aufser dem Ammoniak noch eine genugsame Menge Salmiak hinzu, so kommt auch bei grofsem Ueberschuss der Fällungsmittel keine Thonerde in Lösung, wie daraus zu ersehen, dass die Filtrate auch bei fortgesetztem Kochen und Abdampfen völlig klar bleiben.

32) Fällbarkeit des Chromoxyds durch Ammoniak (zu §. 50. a.).

Concentrirte, wie verdünnte, mit Salzsäure versetzte, wie neutrale Lösungen von Chromchlorür und Chromalaun wurden mit Ammoniak im Ueberschuss versetzt. Nach der Fällung abfiltrirt, zeigten alle Filtrate rothe Farbe, — nach vorhergehendem Kochen abfiltrirt, erschienen, soferne das Kochen lange genug gedauert hatte, alle farblos.

33) Löslichkeit des basisch kohlensauren Zinkoxyds in Wasser (zu §. 51. a.).

Völlig reines, frisch (heifs) gefälltes, basisch kohlensaures Zinkoxyd wurde mit destillirtem Wasser erwärmt, dann viele Wochen unter häufigem Umschütteln kalt digerirt. Die klare Lösung gab mit Schwefelammonium nicht den geringsten Niederschlag, auch nicht nach längerem Stehen.

84,82 Grm. hinterliefsen 0,0014 Grm. Zinkoxyd, entsprechend basisch kohlensaurem Zinkoxyd (ZnO darin zu 74 Proc. angenommen) 0,0019. Demnach würde 1 Theil erfordern 44642 Theile.

34) Verhalten des Schwefelnickels zu Schwefelammonium etc. (zu §. 53. c.).

Eine verdünnte Lösung von reinem schwefelsauren Nickeloxydulkali wurde mit farblosem, mit Schwefelwasserstoff vollkommen gesättigtem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium in der Art versetzt, dass von letzterem ein ganz geringer Ueberschuss zugegen war. — Mit dieser gefällten Flüssigkeit wurden folgende Versuche gemacht.

a) Ein Theil wurde ohne Weiteres filtrirt. Das Filtrat war und blieb völlig farblos und klar.

b) Ein Theil wurde mit überschüssigem, farblosen, vollkommen gesättigten Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium digerirt und dann

α) ohne Erwärmen abfiltrirt. Das Filtrat hatte einen kaum wahrnehmbaren Stich in's Gelbe, es setzte bei längerem Stehen keinen Niederschlag ab.

β) nach vorhergegangenem Erwärmen abfiltrirt. Das Filtrat war etwas stärker gelblich; es setzte nach einigen Tagen etwas Schwefelnickel ab.

c) Ein Theil wurde mit gelbem Schwefelammonium (aus vollkommen gesättigtem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium durch Einwirkung der Luft erhalten) im Ueberschuss digerirt. Das Filtrat war gelb ohne Stich in's Bräunliche; nach einigen Tagen hatte sich ein wenig Schwefelnickel abgeschieden.

d) Ein Theil wurde mit Ammoniak enthaltendem Wasser kalt digerirt. Das Filtrat war schwach bräunlich.

e) Ein Theil wurde mit Ammoniak und farblosem Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium digerirt. Das Filtrat war deutlich hellbraun. Nach einigen Tagen hatte sich daraus Schwefelnickel abgesetzt.

f) Ein Theil wurde mit Ammoniak und gelbem Schwefelammonium digerirt. Das Filtrat war ebenfalls bräunlich und verhielt sich wie das in e. genannte.

35) Löslichkeit des kohlensauren Bleióxyds (zu §. 57. a.).

a) *In reinem Wasser.* Frisch gefälltes reines und wohl ausgewaschenes Salz wurde mit Wasser von mittlerer Temperatur 8 Tage unter häufigem Umschütteln digerirt. — 84,42 Grm. des Filtrats hinterliefsen, unter Zusatz von etwas reiner Schwefelsäure abgedampft, 0,0019 schwefel-

saures Bleioxyd, entsprechend 0,00167 kohlensaurem Bleioxyd. Also löst sich 1 Th. desselben in 50551 Thln. Wasser. — Diese Lösung blieb mit Schwefelwasserstoffwasser versetzt völlig farblos, so dass, auch beim Hindurchsehen durch die in einem Probecylinder befindliche Lösung von oben, keine Färbung bemerkt werden konnte.

b) *In Wasser, welches ein wenig essigsaures Ammoniak und aufserdem kohlensaures Ammoniak nebst Ammoniak* enthielt. Eine sehr verdünnte Lösung von reinem essigsauren Bleioxyd wurde mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak im Ueberschuss versetzt, das Ganze gelinde erwärmt und mehrere Tage stehen gelassen. — 84,42 Grm. Filtrat hinterliefsen, mit ein wenig Schwefelsäure abgedampft, 0,0041 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, entsprechend 0,0036 Grm. kohlensaurem Salz. — 1 Th. desselben erfordert demnach 23,450 Thle. obigen Lösungsmittels. — Die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Durchsehen durch den Probecylinder von neben kaum, von oben deutlich wahrnehmbare Färbung. Nach längerem Stehen setzten sich Spuren von Schwefelblei ab.

c) *In Wasser, welches viel salpetersaures Ammoniak, aufserdem kohlensaures Ammoniak und Aetzammoniak enthielt.* Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Blei wurde mit Salpetersäure, dann mit kohlensaurem Ammoniak und Ammoniak im Ueberschuss versetzt, gelinde erwärmt und 8 Tage stehen gelassen. — Das Filtrat mit Schwefelwasserstoff versetzt, gab eine beim Hindurchsehen durch den Cylinder von neben wenig, von oben aber sehr deutlich zu erkennende Bräunung. Die Quantität des gelösten Bleies betrug unverkennbar etwas mehr als bei b.

36) Löslichkeit des oxalsauren Bleioxyds (zu §. 57. b.) Eine verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit oxalsaurem Ammoniak und Ammoniak gefällt. Nach längerem Stehen abfiltrirt, zeigte das Filtrat zu Schwefelwasserstoff ein ganz ähnliches Verhalten, wie das in No. 35. b. genannte Filtrat, d. h. die Flüssigkeit erschien beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben nicht, von oben schwach bräunlich. — Ein gleiches Verhalten wurde bei einem zweiten ähnlichen Versuche beobachtet, bei welchem der Lösung salpetersaures Ammoniak zugefügt worden war.

37) Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in reinem Wasser (zu §. 57. d.).
Völlig ausgewaschenes schwefelsaures Bleioxyd wurde noch feucht mit Wasser übergossen und unter Umschütteln 5 Tage lang bei 10 bis 15° digerirt. 84,42 Grm. des Filtrats hinterliefsen, bei 11° abfiltrirt, 0,0037 Grm. schwefelsaures Blei, also erfordert 1 Theil 22816 Theile reines Wasser von 11°.

Die Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben wenig, von oben deutlich braune Färbung.

38) Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in schwefelsäurehaltigem Wasser (zu §. 57. d.).
Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit einem Ueberschuss von verdünnter reiner Schwefelsäure versetzt, ganz gelinde erwärmt, und der Niederschlag einige Tage hindurch absitzen gelassen. 80,31 Grm. Filtrat hinterliefsen 0,0022 Grm. schwefelsaures Bleioxyd, also erfordert 1 Theil 36504 Theile obigen Lösungsmittels. Diese Lösung gab mit Schwefelwasserstoff eine beim Hindurchsehen durch den Probecylinder von neben farblose, von oben kaum ein wenig dunkler erscheinende Flüssigkeit.

39) Löslichkeit des schwefelsauren Bleioxyds in Wasser, welches Ammoniaksalze und freie Schwefelsäure enthält.
Eine sehr verdünnte Lösung von essigsaurem Bleioxyd wurde mit ziemlich viel salpetersaurem Ammoniak, dann mit Schwefelsäure im Ueberschuss versetzt. Nach einigen Tagen abfiltrirt, zeigte sich das Filtrat gegen Schwefelwasserstoffwasser fast völlig indifferent, von oben durch den Probecylinder gesehen, erschien es kaum merklich dunkler als reines Wasser.

40) Verhalten des schwefelsauren Bleioxyds beim Glühen (zu §. 40. d.).
Bei Gelegenheit der Atomgewichtsbestimmuug des Schwefels geben Erdmann und Marchand (Journ. für prakt. Chem. XXXI. S. 385.) an, dass das schwefelsaure Bleioxyd beim Glühen etwas Schwefelsäure verliere. — Um mich zu vergewissern, in welchem Grade dies stattfinde und ob hierdurch die Methode — Blei als schwefelsaures Salz zu bestimmen — eine bemerkliche Unsicherheit bekomme, er-

hitzte ich 2,2151 Grm. absolut reines PbO,SO_3 zum heftigsten Rothglühen über der Weingeistlampe mit doppeltem Luftzug. Ich konnte nicht die mindeste Gewichtsabnahme bemerken. Keinesfalls betrug sie 0,0001 Grm.

41) Verhalten von Bleilösungen zu Schwefelwasserstoff (zu §. 57. f.).

Es ist bekannt, dass Bleilösungen, welche sehr viel freie Säure enthalten, durch Schwefelwasserstoff nicht gefällt werden, wenn man sie nicht mit Wasser verdünnt. — Nun wird aber im Archiv der Pharm. XXIX. S. 234. von Triboulet angegeben, dass auch aus einer Lösung von essigsaurem Kali nicht alles Blei durch Schwefelwasserstoff gefällt werden könne, wohl aber bei Zusatz von Ammoniak. — Ich versetzte, um diese Angabe zu prüfen, eine mit Bleizucker vermischte concentrirte Lösung von essigsaurem Kali, welche durch einen Tropfen Essigsäure sauer gemacht war, a) mit überschüssigem Schwefelwasserstoffwasser, b) mit überschüssigem Schwefelwasserstoffgas. In beiden Fällen erhielt ich eine so vollständige Fällung, dass die nach starkem Umschütteln abfiltrirten Flüssigkeiten durch Ammoniak und Schwefelammonium nicht die geringste Veränderung mehr erlitten. — Es ist somit gewiss, dass die obige Angabe unrichtig ist, und wahrscheinlich, dass sie durch einen Eisengehalt der Flüssigkeit veranlasst wurde.

42) Verhalten des metallischen Quecksilbers bei gewöhnlicher Temperatur und beim Kochen mit Wasser (zu §. 58. a.).

Um mich zu überzeugen, in welcher Weise eine Abnahme des metallischen Quecksilbers beim Trocknen, sowie beim Kochen mit Wasser stattfinde, und ferner welche Art des Trocknens die beste sei, stellte ich die folgenden Versuche an:

6,4418 Grm. völlig reines in einem Uhrglase befindliches Quecksilber übergoss ich mit destillirtem Wasser, nahm dasselbe durch Abgiefsen, sodann mittelst Fliefspapiers wieder so vollständig wie möglich weg und wog. Ich hatte jetzt 6,4412 Grm. Nachdem das Quecksilber einige Stunden an der Luft gestanden hatte, wog es 6,4411 Grm. — Ich stellte diese 6,4411 Grm. nunmehr bei einer Temperatur von etwa 17°C. unter eine Glocke neben Schwefelsäure. Nach 24 Stunden hatte sich das Gewicht nicht im mindesten geändert. — Ich brachte die genannte Menge Quecksilber in einen Kolben

übergoss mit viel destillirtem Wasser und kochte eine Viertelstunde lang heftig. Nach dieser Zeit brachte ich das Quecksilber wieder auf das Uhrglas, trocknete es mit Fliefspapier auf's sorgfältigste und wog. Es betrug 6,4402 Grm. — Da ich fand, dass an einer Franze des Papiers eine Spur Quecksilber war hängen geblieben, wiederholte ich denselben Versuch mit den 6,4402 Grm. — Nach viertelstündigem Kochen mit Wasser, ergab sich ein Verlust von 0,0004 Grm. — Die noch übrigen 6,4398 Grm., 6 Tage lang bei starker Sommerhitze an der Luft stehend, verloren nur 0,0005 Grm.

43) Verhalten des Quecksilbersulfids zu Kalilauge, Schwefelammonium etc. (zu §. 58. c., woselbst irrthümlich statt Versuch 43 Versuch 44 steht).

a) Kocht man reines, frisch gefälltes Quecksilbersulfid mit reiner Kalilauge, so löst sich keine Spur; die abfiltrirte Flüssigkeit giebt, mit Salzsäure versetzt, nicht die mindeste Fällung oder Färbung.

b) Kocht man Quecksilbersulfid mit Kalilauge unter Zusatz von etwas Schwefelwasserstoffwasser, Schwefelammonium oder Schwefel, so erfolgt vollständige Lösung.

c) Digerirt man Quecksilbersulfid mit Schwefelammonium (farblosem oder gelbem), so löst sich nicht das Mindeste, eben so wenig wird es von Cyankalium aufgenommen. Die abfiltrirten Flüssigkeiten gaben bei Schwefelammonium rein weifse, bei Cyankalium gar keine Trübungen oder Niederschläge nach Zusatz von Salzsäure.

d) Lässt man völlig ausgewaschenes Quecksilbersulfid mit Wasser befeuchtet an der Luft stehen, so verändert es sich nicht im mindesten, wenigstens zeigte die Flüssigkeit, die durch Auswaschen von 24 Stunden lang der Luft ausgesetztem feuchten Quecksilbersulfid erhalten war, weder saure Reaction, noch Gehalt an Quecksilber oder Schwefelsäure.

44) Verhalten des Kupferoxyds beim Glühen (zu §. 59. a.).

Reines Kupferoxyd (aus salpetersaurem Kupferoxyd dargestellt) wurde in einem Platintiegel geglüht, alsdann neben Schwefelsäure erkaltet gewogen. — Seine Menge betrug 3,5420 Grm. — Dasselbe wurde nun 5 Minuten lang über der Berzelius'schen Lampe möglichst stark geglüht, dann wie

zuvor gewogen. Seine Menge betrug genau eben so viel, — nach nochmaligem 5 Minuten langem Glühen, hatte es ebenfalls weder ab- noch zugenommen.

45) Verhalten des Kupferoxyds an der Luft (zu §. 59. a.). Ein Platintiegel mit 4,3921 Grm. schwach geglühtem Kupferoxyd (aus salpetersaurem Kupferoxyd bereitet) wurde mit seinem Deckel bedeckt 10 Minuten (im Winter in der warmen Stube) stehen gelassen. Sein Inhalt betrug jetzt 4,3939 Grm.

Das Kupferoxyd wurde jetzt möglichst heftig über der Weingeistlampe geglüht. — Nach 10 Minuten langem Stehen im bedeckten Tiegel hatte es nicht merklich, — nach 24 Stunden um 0,0036 Grm. zugenommen.

46) Verhalten des Schwefelcadmiums zu Ammoniak etc. (zu §. 61. c.).

Reines, frisch gefälltes Schwefelcadmium wurde in Wasser vertheilt, und mit dieser Flüssigkeit folgende Versuche gemacht.

a) Ein Theil wurde mit überschüssigem Ammoniak versetzt, kalt digerirt, dann filtrirt. — Die Lösung, mit Salzsäure versetzt, blieb vollkommen klar.

b) Ein Theil wurde mit überschüssigem Ammoniak heifs digerirt. Die Lösung blieb mit Salzsäure ebenfalls vollkommen klar.

c) Ein Theil wurde mit Cyankaliumlösung versetzt und nach längerer Digestion abfiltrirt. — Die Lösung blieb, nach Zusatz von Salzsäure, ebenfalls ganz klar.

d) Ein Theil wurde mit Schwefelwasserstoff-Schwefelammonium versetzt, digerirt und filtrirt. — Die Lösung trübte sich nach Zusatz von Salzsäure, rein weifs. — (Diese Versuche stellte ich an im Hinblick auf eine Bemerkung Wackenroder's im Repertor. der Pharm. von Buchner, 46, 226.)

47) Bestimmung des Natrons in Salzen mit organischen Säuren (zu §. 72. 4.).

1,154 Grm. traubensaures Natron gaben durch heftiges Glühen nach Abzug von 0,004 Grm. Kohle 0,630 NaO, CO_2, entsprechend 0,3698 NaO = 32,05 Proc. (berechnet 32,14 Proc.), d. i. 99,7 statt 100,00.

48) Bestimmung des Baryts durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak (zu §. 74. 2. a.).
0,7553 reines geglühtes Chlorbaryum gaben, nach §. 74. 2. a. gefällt, 0,7142 BaO, CO_2, enthaltend 0,554719 BaO = 73,44 Proc. (100 Thle BaCl hätten liefern müssen 73,59), es wurden somit erhalten 99,79 statt 100,00.

49) Bestimmung des Baryts in organischen Salzen (zu §. 74. 2. b.).
0,686 Grm. traubensaurer Baryt [2 (R, BaO) + 5 aq.] gaben nach §. 74. 2. b. behandelt 0,408 kohlensauren Baryt = 0,3168936 BaO = 46,20 Proc. (berechnet 46,38 Proc.) d. i. 99,61 statt 100,00.

50) Bestimmung des SrO als SrO, SO_3 (zu §. 75. 1.).
a) 1,2398 SrCl gaben, in Wasser gelöst, mit SO_3 im Ueberschuss gefällt (der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen) 1,4113 SrO, SO_3 = 0,795408 SrO = 64,15%, berechnet 65,38 %, d. i. 98,12 statt 100,00.
b) 1,1510 SrO, CO_2 gaben in überschüssiger Salzsäure gelöst, mit SO_3 aus ziemlich verdünnter Lösung gefällt (der Niederschlag mit Wasser ausgewaschen) 1,4024 SrO, SO_3 = 0,79039 SrO = 68,68 %, berechnet 70,07 %, d. i. 98,02 statt 100,00.

51) Bestimmung des Strontians als SrO, SO_3 mit Correction (zu §. 75. 1.).
Das Filtrat betrug bei dem No. 50. b. beschriebenen Versuche 190,840 Grm. Da 11862 Theile schwefelsäurehaltiges Wasser nach No. 17. 1 Theil schwefelsauren Strontian lösen, so lösen 190,840 Grm. 0,0161 Grm. — Das Waschwasser betrug 63,610 Grm. — Da nach No. 15. 6895 Theile Wasser 1 Th. SrO, SO_3 lösen, so lösen 63,610 Grm. — 0,0092 Grm.
Addirt man zu der oben erhaltenen Menge SrO, SO_3 = 1,4024 die in Auflösung übergegangenen Antheile 0,0161 und 0,0092, so erhält man im Ganzen 1,4277 Grm., entsprechend 0,80465 SrO, d. i. 69,91 Proc. im SrO, CO_2 (berechnet 70,07) oder 99,77 statt 100,00.

52) Bestimmung des Strontians als kohlensaurer Strontian (zu §. 75. 2.).
1,3104 Chlorstrontium gaben, nach §. 75. 2. gefällt, 1,2204 SrO, CO_2, enthaltend 0,8551831 SrO = 65,26 Proc. (berechnet 65,38), somit wurden erhalten 99,82 statt 100,00.

53) Bestimmung des CaO als CaO, SO_3 durch Fällung (zu §. 76. 1. a.).

(Zu den Versuchen No. 53. bis 57. wurde chemisch reiner, lufttrockener kohlensaurer Kalk verwendet, in dessen einem Theil durch sehr vorsichtiges Erhitzen die Menge des wasserfreien kohlensauren Kalkes bestimmt worden war. 0,7647 Grm. gaben nämlich 0,7581, nach nochmaligem höchst gelindem Glühen änderte sich das Gewicht nicht. Hieraus berechnen sich für den angewendeten lufttrocknen kohlensauren Kalk 55,516 Proc. Kalk. —)

1,1860 Grm. des besagten lufttrocknen CaO, CO_2 gaben in Salzsäure gelöst und nach §. 76. 1. a. mit Schwefelsäure unter Zusatz von Alkohol gefällt, 1,5949 CaO, SO_3, enthaltend 0,65598 CaO, d. i. 55,31 Proc. (berechnet 55,51), somit wurden erhalten 99,64 statt 100,00.

54) Bestimmung des CaO als CaO, CO_2 durch Fällung mit kohlensaurem Ammoniak und Auswaschen mit reinem Wasser (zu §. 76. 2. a.).

1,1437 des in No. 53. genannten lufttrocknen CaO, CO_2 gaben, in Salzsäure gelöst und wie angegeben gefällt, 1,1245 Grm. wasserfreien CaO, CO_2, enthaltend 0,629608 CaO = 55,05 Proc. (berechnet 55,51), also wurden erhalten 99,1[illegible] statt 100,00.

55) Bestimmung des CaO als CaO, CO_2 durch Fällung mit oxalsaurem Ammoniak aus alkalischer Lösung (zu §. 76. 2. b. α.).

1,1734 des in No. 53. genannten lufttrocknen CaO, CO_2 gaben, in Salzsäure gelöst und nach §. 76. 2. b. α. behandelt 1,1632 CaO, CO_2 (Reaction nicht alkalisch), enthaltend 0,651392 = 55,513 Proc. (berechnet 55,516 Proc.), demnach wurden gefunden 99,99 statt 100,00.

56) Bestimmung des CaO als oxalsaurer Kalk (zu §. 76. 2. b. α.)

0,8570 des in No. 53. genannten lufttrocknen CaO, CO_2 wurden in Salzsäure gelöst, die Lösung mit oxalsaurem Ammoniak und Ammoniak gefällt, der Niederschlag ausgewaschen und bei 100° bis zu constant bleibendem Gewichte getrocknet. Der Niederschlag ($CaO, \overline{O} +$ aq.) betrug 1,2461 Grm., enthaltend 0,477879 CaO = 55,76 Proc. (berechnet 55,516 Proc.), demnach wurden gefunden 100,45 statt 100,00.

57) Bestimmung des CaO als CaO, CO_2, durch Fällung als CaO, $\overline{O}$ aus saurer Lösung (zu §. 76. 2. b. β.). 0,8570 des in No. 53. genannten lufttrocknen CaO, CO_2 gaben, in Salzsäure gelöst und nach §. 76. 2. b. β. gefällt, 0,8476 CaO, CO_2 (nicht alkalisch reagirend, durch Abdampfen mit kohlensaurem Ammoniak sein Gewicht nicht im mindesten verändernd), enthaltend 0,474656 CaO = 55,39 Proc. (berechnet 55,51), demnach gefunden 99,78 statt 100,00.

58) Bestimmung der MgO als 2 MgO, PO_5 (zu §. 77. 2.).
a) 1,0587 reine wasserfreie MgO, SO_3 gaben, in Wasser gelöst und nach §. 77. 2. gefällt, 0,9834 pyrophosphorsaure Magnesia, enthaltend 0,3606128 MgO = 34,06 Proc. (berechnet 34,01), somit wurden gefunden 100,14 statt 100,00.
b) 0,9672 MgO,SO_3 gaben 0,8974 PO_5, 2 MgO, d. i. 34,02 Proc. MgO (berechnet 34,01), somit gefunden 100,03 statt 100,00.

59) Bestimmung der Magnesia in Salzen mit organischen Säuren durch Glühen (zu §. 77. 3. a.).
1,0965 traubensaure Magnesia (MgO, $\overline{R}$ + 5 aq.) gaben, nach §. 77. 3. a. behandelt, 0,171 MgO = 15,59 Proc. (berechnet 15,69), d. i. 99,36 statt 100,00.

60) Fällung des essigsauren Zinks durch Schwefelwasserstoff (zu §. 80. b.).
a) Eine Lösung von reinem essigsauren Zinkoxyd wurde mit Schwefelwasserstoffgas im Ueberschuss behandelt. Die nach einigem Stehen abfiltrirte Lösung blieb mit Ammoniak versetzt, anfangs vollkommen klar; nach langem Stehen hatten sich wenige kaum sichtbare Flocken abgeschieden.
b) Ebenso verhielt sich eine Lösung von essigsaurem Zink, der vor dem Fällen mit Schwefelwasserstoff ziemlich viel Essigsäure zugesetzt worden war.

61) Bestimmung des Quecksilbers als Metall auf nassem Wege mittelst Zinnchlorürs (§. 89. 1. b.).
2,010 Grm. Quecksilberchlorid lieferten 1,465 Grm. Quecksilber, d. i. statt 73,83 Proc. 72,88 oder statt 100,00 Theilen 98,71 (Schaffner).

62) Fällung des salpetersauren Wismuths durch kohlensaures Ammoniak (zu §. 91. 1. a.).
Versetzt man eine Wismuthlösung mit Wasser, dann mit koh-

lensaurem Ammoniak und Ammoniak, und filtrirt ohne zu erwärmen ab, so färbt sich das Filtrat beim Zusatz von Schwefelwasserstoffwasser dunkel schwarzbraun, — erhitzt man die trübe Mischung aber vor dem Filtriren eine kurze Zeit bis fast zum Kochen, so wird das Filtrat durch Schwefelwasserstoff nicht mehr oder doch nur so wenig gebräunt, dass man die Farbenveränderung beim Hindurchsehen von oben durch ein ganz mit der Flüssigkeit gefülltes Proberöhrchen kaum mehr wahrnehmen kann. — Die Erscheinung bleibt sich gleich, sowohl wenn die Wismuthlösung viel, als auch wenn sie wenig freie Salpetersäure enthält.

63) Bestimmung der Phosphorsäure als pyrophosphorsaure Magnesia (zu §. 101. I. b).

Zu den folgenden Versuchen wurde ein völlig reines, ganz lufttrocknes, krystallisirtes phosphorsaures Natron angewendet. Der Sicherheit wegen bestimmte ich durch Erhitzen und Glühen seinen Wassergehalt mit gröfster Sorgfalt.

1,3123 Substanz hinterliefsen 0,4899 Grm. pyrophosphorsaures Natron. — Hieraus ergiebt sich in Procenten 62,67 Wasser. Die Formel $2\,NaO, HO, PO_5 + 24$ aq. erfordert 62,71 Proc.

a) 1,9847 Grm. des lufttrocknen, krystallisirten phosphorsauren Natrons wurden in Wasser gelöst und nach §. 101 I b. mit schwefelsaurer Magnesia unter Zusatz von Salmiak und Ammoniak gefällt. Der Niederschlag wurde mit ammoniakhaltigem Wasser vollkommen ausgewaschen. Er lieferte nach dem Glühen und nach Abzug der Filterasche 0,6336 Grm. pyrophosphorsaure Magnesia, entsprechend 0,3945328 Phosphorsäure. Hieraus ergiebt sich in dem krystallisirten phosphorsauren Natron ein Gehalt an Phosphorsäure von 19,87 Procent. Die obige Formel verlangt 19,90, — und corrigirt auf den gefundenen Wassergehalt 19,91.

b) 3,0676 Grm. desselben krystallisirten phosphorsauren Natrons wurden in Wasser gelöst, Salzsäure, dann Eisenchlorid und Alaunlösung zugesetzt, Weinsteinsäure zugefügt und endlich Ammoniak, bis der am Anfang entstandene Niederschlag wieder völlig gelöst war. Nunmehr wurde mit schwefelsaurer Magnesia gefällt. Der nach 12 Stunden abfiltrirte Niederschlag wurde mit ammoniakhaltigem

Wasser so vollständig ausgewaschen, dass ein Tropfen des zuletzt ablaufenden auf Platinblech nicht den mindesten Rückstand mehr liefs. — Ich führe dies absichtlich an, weil es mir trotzdem nicht gelang, den Niederschlag so weifs zu erhalten, als er eigentlich hätte sein müssen. Auch zuletzt zeigte er noch einen schwachen Stich in's Gelbe. Beim Glühen wurde er in der ganzen Masse ein wenig schwärzlich. Er wog nach Abzug von 0,0026 Grm. Filterasche 0,9786 Grm., entsprechend 0,6181 Phosphorsäure = 20,14 Proc., berechnet 19,91. — Die 0,23 Proc., welche ich zuviel erhielt, verdankten ihren Ursprung einer Spur Kohle, sowie einer kleinen Menge Eisenoxyd; erstere schied sich beim Auflösen des Rückstandes in Salzsäure ab, letzteres gab sich in der Lösung durch Schwefelcyankalium deutlich zu erkennen. —

64) Trennung der Magnesia von Natron (zu §. 116. a.). 1,1864 Grm. reines geglühtes Chlornatrium und 1,4252 Grm. reine wasserfreie schwefelsaure Magnesia wurden in Wasser gelöst, auf 100° Grad erhitzt und mit Barytwasser im Ueberschuss versetzt. Die von dem entstandenen Niederschlag abfiltrirte und durch kohlensaures Ammoniak vom überschüssigen Baryt befreite Flüssigkeit lieferte, mit Schwefelsäure abgedampft 1,4371 Grm. neutrales schwefelsaures Natron, enthaltend 0,4694 Natrium. — Der durch Barytwasser erhaltene, ausgewaschene Niederschlag wurde mit verdünnter Salzsäure erwärmt, die Lösung von dem ungelöst gebliebenen BaO,SO_3 abfiltrirt und unter Zusatz von Schwefelsäure (durch welche ein mäfsiger Niederschlag von schwefelsaurem Baryt entstand) eingedampft. Der gelinde geglühte Rückstand wog 1,4308 Grm. Derselbe wurde mit Wasser behandelt, der ungelöst bleibende BaO,SO_3 abfiltrirt und bestimmt, er wog 0,0889 Grm. Es bleiben somit für MgO,SO_3 1,4308 Grm. = 0,48668 MgO.

Zusammenstellung in 100 Theilen der Mischung:

	gefunden	berechnet
Na	17,84	17,86
MgO	18,63	18,56

So gut diese Zahlen stimmen, so würde doch die Analyse noch besser gewesen sein, wenn der Gehalt an MgO etwas zu gering und der des Na etwas zu hoch gefunden worden

wäre. So musste ich schliefsen, dass ich den durch Barytwasser entstandenen Niederschlag nicht ganz vollständig ausgewaschen hatte und in der That konnte ich auch in der erhaltenen schwefelsauren Magnesia die Gegenwart einer Spur Natron mit Sicherheit darthun.

65) Trennung des Baryts von Strontian durch Kieselfluorwasserstoffsäure (zu §. 117. 1.).

1,9676 Grm. kohlensaurer Strontian und 1,5202 Grm. Chlorbaryum wurden zusammen mit Hülfe von Salzsäure und Wasser gelöst. Die Basen trennte man alsdann nach §. 117. 1.

Es wurden erhalten 2,403 Grm. SrO,SO_3 und 2,141 Grm. $BaFl,SiFl_2$.

Aus diesen Daten ergiebt sich als Procentgehalt obiger Mischung an Baryt und Strontian

	Synthese	*Analyse*
SrO	39,56	38,81
BaO	32,05	33,55

Man ersieht auf den ersten Blick, dass das Resultat genauer ausgefallen wäre, wenn das Auswaschen des Kieselfluorbaryums länger wäre fortgesetzt worden. Es fehlt aber an einem Mittel, den richtigen Punkt genau zu erkennen. Bei dem angeführten Beispiele betrug die vom Kieselfluorbaryum abfiltrirte Flüssigkeit 177 Grm. und das in kleinen Portionen aufgespritzte Waschwasser 54 Grm. — Diese Quantität war demnach für 2 Grm. Niederschlag zu gering.

66) Trennung des Baryts vom Strontian durch Alkohol (zu §. 117. 1.).

0,6853 Grm. reines Chlorbaryum und 0,6970 Grm. reines Chlorstrontium wurden gemengt und in fein zerriebenem Zustande in einer mit Glasstopfen verschlossenen Flasche mit 100 Grm. Alkohol von 97 Proc. unter häufigem Umschütteln 24 Stunden lang bei gewöhnlicher Temperatur digerirt, dann filtrirt und der ungelöste Rückstand allmälig mit 70 Grm. desselben Alkohols ausgewaschen. Beide Basen wurden sodann in schwefelsaure Salze verwandelt und als solche gewogen. — Das Gewicht des SrO,SO_3 betrug 0,728, — das des BaO,SO_3 0,833. —

Aus diesen Daten ergiebt sich als Procentgehalt obiger Mischung an Baryt und Strontian

	Synthese	*Analyse*
BaO	36,49	39,61
SrO	32,94	29,70

67) Alkalimetrische Versuche (zu S. 290).
Obgleich die beiden Methoden der Alkalimetrie schon in dem §. 136. in der Anmerkung genannten Werkchen durch Versuche verglichen worden sind, so theile ich hier doch noch einige Resultate mit, um darüber Kenntniss zu geben, welche Abweichungen etwa bei alkalimetrischen Untersuchungen vorkommen. — Die Resultate wurden von meinen Schülern in einem praktischen Cursus für analytisch-technische Untersuchungen erhalten.

a) Potasche aus Weintrestern, geprüft nach Gay-Lussac, ergab bei 8 Versuchen:
81, — 81, — 80,5, — 81, — 81, — 80,4, — 83, — 81 Proc.

b) Reines kohlensaures Natron, geprüft nach Fresenius und Will, ergab bei 5 Versuchen:
100,5, — 100,0, — 100,2, — 100,5, — 99,5. —

c) Eine Soda des Handels, geprüft nach Fresenius und Will gab in 5 Versuchen:

wasserhaltige Soda:	*geglühte Soda:*		
Wasser	NaO,CO_2	NaO	$NaO,CO_2 + NaO$ als NaO,CO_2 betrachtet
19,9	78,7	6,8	90,2
19,8	81,5	5,0	90,2
20,3	79,5	6,2	90,3
19,6	80,0	5,9	90,0

der Procentgehalt der wasserhaltigen Soda an NaO,CO_2 (NaO als NaO,CO_2 betrachtet) war somit:
72,25, — 72,34, — 71,96, — 72,36.

d) Die in c. genannte Soda, geprüft nach Gay-Lussac, ergab in 5 Versuchen:
73,0, — 72,7, — 73,0, — 73,0, — 73,0 Proc.

68) Zur Verbrennung organischer Substanzen mit Kupferoxyd und chlorsaurem Kali (zu §. 142. bb.).
Durch einen mit Kalilauge von 1,27 spec. Gew. gefüllten Kaliapparat, der vorn mit einem kleinen, Kalihydrat enthaltenden Rohre versehen war, wurde eine kurze Zeit lang abso-

lut trocknes Sauerstoffgas geleitet, alsdann durch Saugen das überschüssige Sauerstoffgas aus dem Apparat entfernt. Kugelapparat und Kalirohr waren zuvor einzeln gewogen worden. Nach Beendigung des Versuches hatte der Kaliapparat um 0,0048 Grm., das Kalirohr um 0,0029 Grm. zugenommen, d. h. in anderem Ausdruck: die Kalilauge hatte 0,0077 Grm. Sauerstoff aufgenommen und 0,0029 Grm. Wasser abgegeben.

II. Tabellen zur Berechnung der Analysen.

Tab. 1.

Aequivalente der im Buche vorkommenden Grundstoffe (O = 100) *).

Aluminium[a]	Al	170,42	(Berzelius).
Antimon	Sb	1612,90	(»).
Arsenik[b]	As	936,48	(»).
Baryum[c]	Ba	854,85.	(»).
Blei	Pb	1294,50	(»).
Boron[d]	B	136,31	(»).
Brom	Br	999,63	(Marignac).
Cadmium	Cd	696,77	(Stromeyer).
Calcium	Ca	250,00	(Dumas. — Erdmann u. Marchand).
Chlor	Cl	443,20	(Marignac).
Chrom[e]	Cr	328,39	(Berlin).

*) Ich gebe in dieser Uebersicht die Aequivalentzahlen, wie sie die besten älteren und neueren Untersuchungen unmittelbar ergeben haben. — Die Aequivalente einer nicht geringen Zahl von Körpern weichen von den bisher angenommenen ab, obgleich darüber keine neuen Untersuchungen gemacht wurden. Es rührt dies daher, dass sie aus anderen Aequivalenten abgeleitet sind, welche inzwischen eine Berichtigung erfahren haben. — Die Natur der Sache erheischte es, dass die ursprünglichen Versuche mit Zugrundelegung der berichtigten Aequivalente umgerechnet werden mussten. Ich habe dies gethan und füge der Tabelle das zur Erläuterung Dienende anhangsweise bei. Die kleinen Buchstaben neben den Namen der betreffenden Elemente weisen auf die Erläuterungen hin. — Die Namen hinter den Zahlen bezeichnen die Chemiker, von welchen die analytischen Resultate herrühren.

Eisen	Fe	350,00	(Erdmann u. Marchand).
Fluor [f]	Fl	235,71	(Berzelius).
Gold [g]	Au	2458,83	(»).
Jod	J	1585,57	(Marignac).
Kalium	K	488,94	(»).
Kobalt [h]	Co	368,44	(Rothoff).
Kohlenstoff	C	75,00	(Dumas — Erdmann u. Marchand).
Kupfer	Cu	396,00	(Erdmann u. Marchand).
Lithium [i]	L	81,85	(Berzelius).
Magnesium [k]	Mg	157,75	(»).
Mangan [l]	Mn	344,44	(»).
Natrium	Na	287,17	(Pelouze).
Nickel [m]	Ni	369,14	(Rothoff).
Palladium [n]	Pd	662,54	(Berzelius).
Phosphor [o]	P	391,55	(»).
Platin [p]	Pt	1233,50	(»).
Quecksilber	Hg	1250,90	(Erdmann u. Marchand).
Sauerstoff	O	100,00	
Schwefel	S	200,00	(Erdmann u. Marchand)
Silber	Ag	1349,01	(Marignac).
Silicium [q]	Si	184,88	(Berzelius).
Stickstoff	N	175,25	(Marignac).
Strontium [r]	Sr	545,60	(Stromeyer).
Wasserstoff	H	12,50	(Dumas).
Wismuth [s]	Bi	2660,75	(Lagerhjelm).
Zink	Zn	406,59	(Axel Erdmann).
Zinn	Sn	735,30	(Berzelius).

Erläuterungen zu der Aequivalententafel.

a) Aequivalent des Aluminiums.

100 Th. wasserfreier schwefelsaurer Thonerde hinterliefsen, nach Verjagung der Säure im heftigen Feuer 29,934 Th. Thonerde. 100 Th. Schwefelsäure werden folglich von 42,7227 Th. Thonerde gesättigt (Berzelius).

$$100 : 42{,}7227 = 1500\ (3\ \text{Aeq. } SO_3) : x$$

$$x\ (\text{Aeq. der } Al_2O_3) = 640{,}8405$$

$$640{,}8405 - 300 = 340{,}8405\ (2\ \text{Al.})$$

$$\frac{340{,}8405}{2} = 170{,}42$$

b) Aequivalent des Arseniks.

2,203 Grm. arsenige Säure lieferten, mit Schwefel erhitzt, 1,069 Grm. SO_2, welche enthalten 0,5345 O (Berzelius). — 2,203 Grm. AsO_3 bestehen somit aus 0,5345 O und 1,6685 As.

5345 : 16685 = 300 : x

x = 936,48

Pelouze (Compt. rend. XX. p. 1047) fand durch Fällung des Arsenchlorürs mit Silberlösung 937,5.)

c) Aequivalent des Baryums.

100 BaCl gaben in 2 Versuchen 138,06 und 138,08 AgCl, Mittel 138,07 (Berzelius).

138,07 : 100 = 1792,21 (Aeq. d. AgCl) : x

x = 1298,05

1298,05 — 443,20 (Aeq. des Cl) = 854,85.

(Pelouze (Compt. rend. XX. p. 1047) fand 858,01. Die von Berzelius erhaltenen Resultate stimmen so vollkommen unter sich sowohl, als auch mit 2 anderen überein, in welchem das BaCl in BaO, SO_3 verwandelt wurde (diese liefern als Aeq. 856,08), dass sie nicht als weniger genau betrachtet werden können.)

d) Aequivalent des Borons.

100 Borax ($NaO, 2\,BO_3 + 10$ aq.) gaben in 3 Versuchen, ohne Abweichung, 47,10 Proc. Wasser (Berzelius).

47,1 : 100 = 1125,0 (10 Aeq. HO) : x

x = 2388,53

2388,53 — 2115,90 (d. i. die Summe von 1 Aeq. NaO = 390,90; 10 Aeq. HO = 1125,0; 6 Aeq. O = 600) = 272,63. — $\frac{272,63}{2}$ = 136,31.

e) Aequivalent des Chroms.

Dasselbe ist seit dem Erscheinen der ersten Auflage bedeutend herabgesetzt worden, nämlich von 349,83 auf 328,39. Erstere Zahl, von Berzelius früher bestimmt, war aus der Quantität chromsauren Bleioxyds abgeleitet, welche bei Zersetzung einer bekannten Menge salpetersauren Bleioxyds erhalten wurde, — letztere, von Berlin bestimmt, ging aus der Analyse des chromsauren Silberoxyds hervor und ist das Mittel von 5 sehr gut übereinstimmenden Versuchen. Siehe Berzelius Jahr.-B. XXV. p. 46.

f) Aequivalent des Fluors.

100 CaFl gaben in 3 Versuchen 174,9 — 175,0 und 175,1 CaO SO_3, Mittel 175 (Berzelius).

175 : 100 = 850 (Aeq. des CaO,SO_3) : x

x = 485,71 (Aeq. des CaFl)

485,71 — 250,00 = 235,71.

g) Aequivalent des Goldes.

Dasselbe ist durch eine neue Untersuchung von Berzelius etwas erhöht worden, nämlich von 2456,72 auf 2458,83, vergl. Berzelius Jahr-B. XXV. p. 41. Die letztere Zahl ergab sich aus der Analyse des Chlorgoldkaliums.

h) Aequivalent des Kobalts.

269,2 Th. CoO in neutrales Chlorür verwandelt und mit salpetersaurem Silber gefällt, gaben 1029,9 Th. AgCl (Rothoff).

1029,9 : 269,2 = 1792,21 (Aeq. des AgCl) : x

x = 468,44 (Aeq. des CoO)

468,44 — 100,00 = 368,44.

i) Aequivalent des Lithiums.

1,874 Grm. LiO,SO_3 gaben 3,9985 Grm. BaO,SO_3 (Berzelius).

3,9985 : 1,874 = 1454,85 (Aeq. des BaO,SO_3) : x

x = 681,85

681,85 — 600 (d. i. die Summe von 1 Aeq. SO_3 = 500 und 1 Aeq. O = 100) = 81,85.

Der andere Versuch von Berzelius, nach welchem 4,4545 Grm. geschmolzenes LiO,CO_2 6,653 Grm. LiO,SO_3 gaben, stimmt mit dem vorhergehenden ziemlich überein (es hätten mit Zugrundelegung des oben gefundenen Aeq. = 81,85 erhalten werden müssen 6,648 Grm. LiO, SO_3). — Da die Methode bei dem erst angeführten Versuche gröfsere Genauigkeit gestattet, als die bei dem letzten angewendete, so zog ich es vor, das Aeq. nur aus jenem Versuche zu berechnen. —

k) Aequivalent des Magnesiums.

100 MgO gaben 293,985 MgO, SO_3 (Berzelius).

193,985 : 293,985 = 500 (Aeq. der SO_3) : x

x = 757,74 (Aeq. der MgO, SO_3).

757,75 — 600 (d. i. die Summe von 1 Aeq. SO_3 = 500 und 1 Aeq. O = 100) = 157,75.

l) Aequivalent des Mangans.

a) 4,20775 MnCl gaben 9,575 AgCl
b) 3,063 MnCl gaben 6,96912 AgCl } Berzelius.

ad a.) 9,575 : 4,20775 = 1792,21 (Aeq. des AgCl) : x
x = 787,59 (Aeq. des MnCl).
787,59 — 443,20 (Aeq. des Cl) = 344,39.

ad b.) 6,96912 : 3,063 = 1792,21 : x
x = 787,69
787,69 — 443,20 = 344,49.
Mittel von 344,39 und 344,49 = 344,44. —

m) Aequivalent des Nickels.

188 NiO, in neutrales Chlorür verwandelt, gaben 718,2 AgCl (Rothoff).

718,2 : 188 = 1792,21 (Aeq. des AgCl) : x
x = 469,14 (Aeq. des NiO)
469,14 — 100 = 369,14.

n) Aequivalent des Palladiums.

2,606 Grm. (KCl + PdCl) gaben 0,563 Grm. Chlor, — 0,851 Grm. Palladium, — 1,192 Grm. Chlorkalium (Berzelius).

1,192 : 2,606 = 932,14 (Aeq. des KCl) : x
x = 2037,88 (Aeq. des [KCl + PdCl]).

2037,88 — 1375,34 (d. i. die Summe von 1 Aeq. KCl = 932,14 und 1 Aeq. Chlor = 443,20) = 662,54.

o) Aequivalent des Phosphors.

100 Theile Phosphor nahmen auf 127,45 Sauerstoff (berechnet aus dem reducirten Silber) Berzelius.

100 (Aeq. des O) : 1351,61 (Aeq. des Ag, welches Berzelius annahm)
= 127,45 O : x
x = 1722,627 Ag.

Bei dem Berzelius'schen Versuche müssen demnach 1722,627 Silber gefällt worden sein. Diese entsprechen aber (Aeq. des Ag. = 1349,01) 127,695 O, denn

1349,01 : 100 = 1722,627 : 127,695.

127,695 : 100 = 500 (5 Aeq. O) : x
x = 391,55.

(Pelouze fand durch Fällung des Phosphorchlorürs mit Silberlösung (Compt. rend. XX. p. 1047) 400,3 als Aeq. des Phosphors — Die Methode dürfte in Betracht der verwendeten Phosphorverbindung ungenauer sein, als die von Berzelius angewendete daher ich die Berechnung auf den Berzelius'schen Versuch stütze.

p) Aequivalent des Platins.

6,981 Grm. KCl + $PtCl_2$ gaben 2,024 Grm. Chlor (an Pt gebunden gewesen), 2,822 Grm. Pt, — 2,135 Grm. KCl (Berzelius).

α) *Berechnet aus dem Chlor.*

2,024 : 6,981 = 886,4 (2 Aeq. Chlor) : x

x = 3057,28.

3057,28 — 1818,54 (d. i. die Summe von 2 Aeq. Chlor = 886,4 + 1 Aeq. Chlor 443,2; und 1 Aeq. K = 488,94) = 1238,74.

β) *Berechnet aus dem Chlorkalium.*

2,135 : 6,981 = 932,14 (Aeq. des KCl) : x

x = 3047,90

3047,90 — 1818,54 = 1229,36.

Das Mittel aus 1238,74 und 1229,36 = 1233,5.

q) Aequivalent des Siliciums.

Dasselbe wurde von Pelouze (Compt. rend. XX. p. 1047) zu 88,94, d. i. × 2 = 177,88 gefunden. Ich halte die angewendete Methode, in Betracht der verwendeten Kieselverbindung für weniger genau, als die von Berzelius eingeschlagene, daher ich die Berzelius'sche Zahl beibehielt, d. h. im Verhältniss wie 3 : 2. Kieselsäure SiO_2.

r) Aequivalent des Strontiums.

100 SrCl lieferten 181,25 AgCl (Stromeyer).

181,25 : 100 = 1792,21 : x

x = 988,80

988,80 — 443,20 = 545,60.

(Pelouze fand 548,02 (Compt. rend. XX. 1047). Seine Mittheilungen lassen einigen Zweifel über die absolute Reinheit des angewendeten Salzes.)

s) Aequivalent des Wismuths.

Der Zahl 2660,75 liegt die Annahme zu Grunde, dass Wismuthoxyd BiO_3 sei.

Tabelle 2.

Zusammensetzung der Basen und Sauerstoffsäuren.

a. Basen.

Gruppe:					
I.	Kali	K	488,94		83,02
		O	100,00		16,98
		KO	588,94		100,00
	Natron	Na	287,17		74,17
		O	100,00		25,83
		NaO	387,17		100,00
	Lithion	Li	81,85		45,01
		O	100,00		54,99
		LiO	181,85		100,00
	Ammoniumoxyd	NH_4	225,25		69,25
		O	100,00		30,75
		NH_4O	325,25		100,00
II.	Baryt	Ba	854,85		89,53
		O	100,00		10,47
		BaO	954,85		100,00
	Strontian	Sr	545,60		84,51
		O	100,00		15,49
		SrO	645,60		100,00
	Kalk	Ca	250,00		
		O	100,00		
		CaO	350,00		
	Magnesia	Mg	157,75		61,20
		O	100,00		38,80
		MgO	257,75		100,00

Gruppe:					
III.	Thonerde	Al_2	340,84		53,19
		O_3	300,00		46,81
		Al_2O_3	640,84		100,00
	Chromoxyd	Cr_2	656,78		68,65
		O_3	300,00		31,35
		Cr_2O_3	956,78		100,00
IV.	Zinkoxyd	Zn	406,59		80,26
		O	100,00		19,74
		ZnO	506,59		100,00
	Manganoxydul	Mn	344,44		77,50
		O	100,00		22,50
		MnO	444,44		100,00
	Manganoxyd	Mn_2	688,88		69,67
		O_3	300,00		30,33
		Mn_2O_3	988,88		100,00
	Nickeloxydul	Ni	369,14		78,68
		O	100,00		21,32
		NiO	469,14		100,00
	Kobaltoxydul	Co	368,44		78,65
		O	100,00		21,35
		CoO	468,44		100,00
	Kobaltoxyd	Co_2	736,88		71,07
		O_3	300,00		28,93
		Co_2O_3	1036,88		100,00
	Eisenoxydul	Fe	350,00		77,78
		O	100,00		22,22
		FeO	450,00		100,00
	Eisenoxyd	Fe_2	700,00		70,00
		O_3	300,00		30,00
		Fe_2O_3	1000,00		100,00

Gruppe:				
V.	Silberoxyd	Ag	1349,01	93,10
		O	100,00	6,90
		AgO	1449,01	100,00
	Bleioxyd	Pb	1294,50	92,83
		O	100,00	7,17
		PbO	1394,50	100,00
	Quecksilberoxydul	Hg_2	2501,80	96,16
		O	100,00	3,84
		Hg_2O	2601,80	100,00
	Quecksilberoxyd	Hg	1250,90	92,60
		O	100,00	7,40
		HgO	1350,90	100,00
	Kupferoxydul	Cu_2	792,00	88,79
		O	100,00	11,21
		Cu_2O	892,00	100,00
	Kupferoxyd	Cu	396,00	79,84
		O	100,00	20,16
		CuO	496,00	100,00
	Wismuthoxyd	Bi	2660,75	89,87
		O_3	300,00	10,13
		BiO_3	2960,75	100,00
	Cadmiumoxyd	Cd	696,77	87,45
		O	100,00	12,55
		CdO	796,77	100,00
VI.	Goldoxyd	Au	2458,83	89,13
		O_3	300,00	10,87
		AuO_3	2758,83	100,00
	Platinoxyd	Pt	1233,50	86,05
		O_2	200,00	13,95
		PtO_2	1433,50	100,00

Gruppe:				
VI.	Antimonoxyd	Sb	1612,90	84,32
		O_3	300,00	15,68
		SbO_3	1912,90	100,00
	Zinnoxydul	Sn	735,30	88,02
		O	100,00	11,98
		SnO	835,30	100,00
	Zinnoxyd	Sn	735,30	78,62
		O_2	200,00	21,38
		SnO_2	935,30	100,00
	Arsenige Säure	As	936,48	75,74
		O_3	300,00	24,26
		AsO_3	1236,48	100,00
	Arsensäure	As	936,48	65,19
		O_5	500,00	34,81
		AsO_5	1436,48	100,00

b. Säuren.

Chromsäure	Cr	328,39	89,13
	O_3	300,00	10,87
	CrO_3	628,39	100,00
Schwefelsäure	S	200,00	40,00
	O_3	300.00	60,00
	SO_3	500,00	100,00
Phosphorsäure	P	391,55	43,92
	O_5	500,00	56,08
	PO_5	891,55	100,00
Borsäure	B	136,31	31,24
	O_3	300,00	68,76
	BO_3	436,31	100,00

Oxalsäure	C_2	150,00	33,33
	O_3	300,00	66,67
	C_2O_3	450,00	100,00
Kohlensäure	C	75,00	27,27
	O_2	200,00	72,73
	CO_2	275,00	100,00
Kieselsäure	Si	184,88	48,03
	O_2	200,00	51,97
	SiO_2	284,88	100,00
Salpetersäure	N	175,25	25,95
	O_5	500,00	74,05
	NO_5	675,25	100,00
Chlorsäure	Cl	443,20	46,99
	O_5	500,00	53,01
	ClO_5	943,20	100,00

Tabelle 3.

Reduction von gefundenen Verbindungen auf gesuchte Bestandtheile durch einfache Multiplication oder Division.

(Diese Tabelle umfasst nur einige der am häufigsten vorkommenden Verbindungen. — Die mit ! versehenen Angaben liefern absolut genaue Resultate.)

Zur unorganischen Analyse.

Kali.

Kaliumplatinchlorid × 0,3054 oder Kaliumplatinchlorid . . . / 3,274. = Chlorkalium

Kaliumplatinchlorid × 0,193 oder Kaliumplatinchlorid . . . / 5,182. = Kali

Natron.

Chlornatrium × 0,5301 = Natron.

Kalk.

! Kohlensaurer Kalk × 0,56 = Kalk.

Magnesia.

Pyrophosphorsaure Magnesia × 0,3664 = 2 Magnesia.

Eisen.

! Eisenoxyd × 0,7 = 2 Eisen.
! Eisenoxyd × 0,9 = 2 Eisenoxydul.

Schwefelsäure.

Schwefelsaurer Baryt × 0,3436 oder Schwefelsaurer Baryt . . . / 2,91 = Schwefelsäure

Kohlensäure

! Kohlensaurer Kalk × 0,44 = Kohlensäure.

Chlor.

Chlorsilber × 0,2473 = Chlor.

Zur organischen Analyse.

Kohlenstoff.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Kohlensäure} \times 0{,}2727 \\ \quad\text{oder} \\ \dfrac{\text{Kohlensäure}}{3{,}666} \\ \quad\text{oder} \\ \dfrac{\text{! Kohlensäure} \times 3}{11}\end{array}\right\} = \text{Kohlenstoff}$$

Wasserstoff.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Wasser} \times 0{,}11111 \\ \dfrac{\text{! Wasser}}{9}\end{array}\right\} = \text{Wasserstoff}$$

Stickstoff.

$$\left.\begin{array}{l}\text{Platinsalmiak} \times 0{,}06284 \\ \quad\text{oder} \\ \dfrac{\text{Platinsalmiak}}{15{,}9}\end{array}\right\} = \text{Stickstoff}$$

4.

für jede Zahl der gefundenen Verbindung an.

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,59559	2,12746	2,65932	3,19118	3,72305	4,25491	4,78678
0,95482	1,27310	1,59137	1,90964	2,22792	2,54619	2,86447
0,34994	0,46658	0,58323	0,69988	0,81652	0,93317	1,04981
0,22890	0,30520	0,38150	0,45780	0,53410	0,61040	0,68670
2,52951	3,37268	4,21585	5,05902	5,90219	6,74536	7,58853
3,55800	4,74400	5,93000	7,11600	8,30200	9,48800	10,67400
2,59329	3,45772	4,32215	5,18659	6,05102	6,91545	7,77988
2,85096	3,80128	4,75160	5,70192	6,65224	7,60256	8,55288
2,27213	3,02950	3,78688	4,54426	5,30163	6,05901	6,81638
1,95578	2,60771	3,25963	3,91156	4,56349	5,21542	5,86734
2,58231	3,44308	4,30385	5,16463	6,02540	6,88617	7,74694
2,41425	3,21900	4,02374	4,82849	5,63324	6,43799	7,24274
2,80475	3,73966	4,67458	5,60950	6,54441	7,47933	8,41424
2,68582	3,58109	4,47636	5,37163	6,26690	7,16218	8,05745
1,96897	2,62529	3,28161	3,93793	4,59425	5,25058	5,90690
2,32918	3,10558	3,88197	4,65837	5,43476	6,21116	6,98755

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,63983	2,18644	2,73304	3,27965	3,82626	4,37287	4,91948
2,78487	3,71316	4,64145	5,56974	6,49803	7,42632	8,35461
2,20823	2,94431	3,68039	4,41647	5,15255	5,88862	6,62470
2,40749	3,20999	4,01249	4,81499	5,61749	6,41998	7,22248
2,23485	2,97980	3,72475	4,46970	5,21465	5,95960	6,70455
2,79926	3,73235	4,66544	5,59853	6,53162	7,46470	8,39779
0,93724	1,24966	1,56207	1,87449	2,18690	2,49932	2,81173
1,27686	1,70248	2,12810	2,55373	2,97935	3,40497	3,83059
2,62348	3,49797	4,37246	5,24696	6,12145	6,99594	7,87044
2,14286	2,85714	3,57143	4,28571	5,00000	5,71429	6,42857
1,23529	1,64706	2,05882	2,47059	2,88235	3,29412	3,70588
1,68000	2,24000	2,80000	3,36000	3,92000	4,48000	5,04000
0,74188	0,98917	1,23646	1,48375	1,73104	1,97834	2,22563
0,76280	1,01707	1,27133	1,52560	1,77987	2,03414	2,28840
2,05935	2,74580	3,43225	4,11870	4,80515	5,49160	6,17805
3,94065	5,25420	6,56775	7,88130	9,19485	10,50840	11,82195
0,93192	1,24256	1,55319	1,86383	2,17447	2,48511	2,79575
2,10000	2,80000	3,50000	4,20000	4,90000	5,60000	6,30000

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2
Magnesium	Pyrophosphors. Magnesia $PO_5, 2MgO$	Magnesia $2MgO$	0,36637	0,7327
Mangan	Manganoxydul MnO	Mangan Mn	0,77500	1,5500
	Manganoxyduloxyd $MnO + Mn_2O_3$	Mangan Mn_3	0,72093	1,4418
	Schwefelsaures Manganoxydul MnO, SO_3	Manganoxydul MnO	0,47059	0,9411
Natrium	Natron NaO	Natrium Na	0,74172	1,4834
	Schwefelsaures Natron NaO, SO_3	Natron NaO	0,43641	0,8728
	Salpetersaures Natron NaO, NO_5	Natron NaO	0,36442	0,7288
	Chlornatrium $NaCl$	Natron NaO	0,53010	1,0602
	Chlornatrium $NaCl$	Natrium Na	0,39318	0,7863
	Kohlensaures Natron NaO, CO_2	Natron NaO	0,58470	1,1694
Nickel	Nickeloxydul NiO	Nickel Ni	0,78684	1,5736
Phosphor	Phosphorsäure PO_5	Phosphor P	0,43918	0,8783
	Pyrophosphors. Magnesia $PO_5, 2MgO$	Phosphorsäure PO_5	0,63363	1,2672
	Phosphors. Eisenoxyd $3PO_5\ 2FeO_3$	Phosphorsäure $3PO_5$	0,57216	1,1443
	Phosphors. Silberoxyd $PO_5, 3AgO$	Phosphorsäure PO_5	0,17019	0,3403
	Pyrophosphorsaures Silberoxyd $PO_5, 2AgO$	Phosphorsäure PO_5	0,23526	0,4705
Quecksilber	Quecksilber Hg_2	Quecksilberoxydul Hg_2O	1,03997	2,079

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
2,70000	3,60000	4,50000	5,40000	6,30000	7,20000	8,10000
1,45584	1,94112	2,42640	2,91168	3,39695	3,88223	4,36751
2,15487	2,87316	3,59145	4,30975	5,02804	5,74633	6,46462
1,62092	2,16122	2,70153	3,24184	3,78214	4,32245	4,86275
2,11587	2,82116	3,52645	4,23174	4,93703	5,64232	6,34761
2,49061	3,32081	4,15101	4,98122	5,81142	6,64162	7,47183
1,62251	2,16335	2,70419	3,24503	3,78587	4,32670	4,86754
1,39759	1,86346	2,32932	2,79518	3,26105	3,72691	4,19278
1,57362	2,09816	2,62270	3,14724	3,67178	4,19632	4,72086
1,89546	2,52728	3,15909	3,79091	4,42273	5,05455	5,68637
0,57890	0,77186	0,96483	1,15780	1,35076	1,54373	1,73669
0,91624	1,22166	1,52707	1,83249	2,13790	2,44332	2,74873
3,81424	5,08566	6,35707	7,62849	8,89990	10,17132	11,44273
0,81818	1,09091	1,36364	1,63636	1,90909	2,18181	2,45455
1,32000	1,76000	2,20000	2,64000	3,08000	3,52000	3,96000
2,39516	3,19355	3,99193	4,79032	5,58871	6,38710	7,18548
1,83608	2,44811	3,06013	3,67216	4,28419	4,89622	5,50824
1,02046	1,36061	1,70076	2,04091	2,38106	2,72122	3,06137

[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]
	[illegible]	[illegible]	[illegible]	[illegible]

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
1,09911	1,46548	1,83184	2,19821	2,56458	2,93095	3,29732
2,32499	3,09999	3,87499	4,64999	5,42499	6,19998	6,97498
2,16278	2,88371	3,60464	4,32557	5,04650	5,76742	6,48835
1,41176	1,88234	2,35293	2,82352	3,29410	3,76469	4,23527
2,22515	2,96686	3,70858	4,45030	5,19201	5,93373	6,67544
1,30923	1,74564	2,18205	2,61846	3,05487	3,49128	3,92769
1,09327	1,45769	1,82211	2,18654	2,55096	2,91538	3,27981
1,59030	2,12040	2,65050	3,18061	3,71071	4,24081	4,77091
1,17955	1,57274	1,96592	2,35910	2,75229	3,14547	3,53866
1,75410	2,33880	2,92349	3,50819	4,09289	4,67759	5,26229
2,36053	3,14738	3,93422	4,72106	5,50791	6,29475	7,08160
1,31754	1,75672	2,19589	2,63507	3,07425	3,51343	3,95261
1,90089	2,53452	3,16815	3,80179	4,43542	5,06905	5,70268
1,71647	2,28862	2,86078	3,43294	4,00509	4,57725	5,14940
0,51057	0,68076	0,85094	1,02113	1,19132	1,36151	1,53170
0,70579	0,94106	1,17632	1,41158	1,64685	1,88211	2,11738
3,11991	4,15988	5,19985	6,23983	7,27980	8,31977	9,35974

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Quecksilber	Quecksilber	Quecksilberoxyd	1,07994	2,15988
	Hg	HgO		
	Quecksilberchlorür	Quecksilber	0,84951	1,69902
	Hg_2Cl	Hg_2		
	Quecksilbersulfid	Quecksilber	0,86215	1,72431
	HgS	Hg		
Schwefel	Schwefelsaurer Baryt	Schwefel	0,13747	0,27494
	BaO, SO_3	S		
	Arsensulfür	Schwefel	0,39050	0,78101
	$As S_3$	S_3		
	Schwefelsaurer Baryt	Schwefelsäure	0,34368	0,68736
	BaO, SO_3	SO_3		
Silber	Chlorsilber	Silber	0,75271	1,50542
	AgCl	Ag		
	Chlorsilber	Silberoxyd	0,80850	1,61701
	AgCl	AgO		
Silicium	Kieselsäure	Silicium	0,48036	0,96072
	SiO_2	Si		
Stickstoff	Ammoniumplatinchlorid	Stickstoff	0,06285	0,12570
	$NH_4Cl, PtCl_2$	N		
	Platin	Stickstoff	0,14207	0,28415
	Pt	N		
	Schwefelsaurer Baryt	Salpetersäure	0,46414	0,92827
	BaO, SO_3	NO_5		
	Kohlensäure	Salpetersäure	1,22773	2,45545
	$2CO_2$	NO_5		
	Cyansilber	Cyan	0,19426	0,38853
	Ag, C_2N	C_2N		
	Cyansilber	Cyanwasserstoff	0,20173	0,40346
	Ag, C_2N	C_2N, H		
Strontium	Strontian	Strontium	0,84510	1,69021
	SrO	Sr		
	Schwefelsaurer Strontian	Strontian	0,56355	1,12709
	SrO, SO_3	SrO		
	Kohlensaurer Strontian	Strontian	0,70128	1,40256
	SrO, CO_2	SrO		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
3,23983	4,31977	5,39971	6,47965	7,55959	8,63954	9,71948
2,54852	3,39803	4,247 54	5,09705	5,94656	6,79606	7,64557
2,58646	3,44862	4,31077	5,17293	6,03508	6,89724	7,75939
0,41241	0,54988	0,68735	0,82483	0,96230	1,09977	1,23724
1,17151	1,56201	1,95251	2,34302	2,73352	3,12402	3,51453
1,03103	1,37471	1,71839	2,06207	2,40575	2,74942	3,09310
2,25812	3,01083	3,76354	4.51625	5,26896	6,02166	6,77437
2,42551	3,23402	4,04252	4,85103	5,65953	6,46804	7,27654
1,44107	1,92143	2,40179	2,88215	3,36251	3,84286	4,32322
0,18855	0,25140	0,31425	0,37711	0,43996	0,50281	0,56566
0,42622	0,56830	0,71037	0,85245	0,99452	1,13660	1,27867
1,39241	1,85655	2,32068	2,78482	3,24896	3,71310	4,17723
3,68318	4,91091	6,13863	7,36636	8,59409	9,82182	11,04954
0,58279	0,77706	0,97132	1,16559	1,35985	1,55412	1,74838
0,60519	0,80692	1,00865	1,21039	1,41212	1,61385	1,81558
2,53531	3,38042	4,22552	5,07063	5,91573	6,76084	7,60594
1,69064	2,25419	2,81773	3,38128	3,94483	4,50838	5,07192
2,10385	2,80513	3,50641	4,20769	4,90897	5,61026	6,31154

Elemente.	Gefunden.	Gesucht.	1.	2.
Wasserstoff	Wasser	Wasserstoff	0,11111	0,22222
	HO	H		
Wismuth	Wismuthoxyd	Wismuth	0,89867	1,79735
	BiO_3	Bi		
Zink	Zinkoxyd	Zink	0,80260	1,60520
	ZnO	Zn		
Zinn	Zinnoxyd	Zinn	0,78616	1,57233
	SnO_2	Sn		
	Zinnoxyd	Zinnoxydul	0,89308	1,78616
	SnO_2	SnO		

3.	4.	5.	6.	7.	8.	9.
0,33333	4,44444	0,55555	0,66667	0,77778	0,88889	1,00000
2,69602	3,59470	4,49337	5,39204	6,29072	7,18939	8,08807
2,40781	3,21041	4,01301	4,81561	5,61821	6,42082	7,22342
2,35849	3,14466	3,93082	4,71698	5,50315	6,28931	7,07547
2,67924	3,57232	4,46540	5,35848	6,25156	7,14464	8,03772

Tabelle 5.

Specifisches und absolutes Gewicht einiger Gase.

	Specifisches Gewicht, das der Luft = 1,0000	1 Liter (1000 Cubikcentimeter) Gas bei 0° und 0,76 Meter Luftdruck wiegt Gramm:
Atmosphärische Luft . .	1,0000	1,2991
Sauerstoff	1,1093	1,4410
Wasserstoff	0,0693	0,0901
Wasserdampf	0,6239	0,8105
Kohlenstoffdampf . . .	0,8320	1,0808
Kohlensäure	1,5252	1,9814
Kohlenoxyd	0,9709	1,2609
Phosphordampf	4,3435	5,6422
Schwefeldampf	6,6556	8,6463
Schwefelwasserstoff . . .	1,1786	1,5311
Joddampf	8,7944	11,4240
Bromdampf	5,5444	7,2023
Chlor	2,4582	3,1932
Stickstoff	0,9706	1,2609
Ammoniak	0,5893	0,7655

Tabelle 6.

Vergleichung der Grade des Quecksilberthermometers mit denen des Luftthermometers.

Nach *Dulong* und *Petit.*

Grade des Quecksilberthermometers.	Grade des Luftthermometers.	Grade des Quecksilberthermometers.	Grade des Luftthermometers.
105	104,8	220	216,2
110	109,6	230	225,9
120	119,5	240	235,4
130	129,2	250	245,0
140	139,0	260	254,6
150	148,7	270	264,0
160	158,4	280	273,5
170	168,0	290	283,2
180	177,7	300	292,7
190	187,4	320	311,6
200	197,0	340	330,5
210	206,7	350	340,0

Nach *Magnus.*

Grade des Quecksilberthermometers.	Grade des Luftthermometers.
100	100,00
150	148,74
200	197,49
250	245,39
300	294,51
330	320,92

Nach *Regnault.*

Luftthermometer	Quecksilberthermometer
0	0
50	50,2
100	100,0
150	150,0
200	200,0
250	250,3
300	301,2
325	326,9
350	353,3

Berichtigung.

Seite 352 Zeile 16 v. u. lies: von 10° statt: von 100.

Register *).

A.

	Seite
Abdampfen	48
Abwägen der Substanz	40
Ackererde, Analyse derselben	414
Aether (als Reagens)	68
Alkalimetrie, nach Descroizilles und Gay-Lussac	290
Alkalimetrie, nach Fresenius und Will	295
Alkalische Erden, Trennung derselben von einander	236
Alkohol (als Reagens)	68
Ammoniak (als Reagens)	71
Ammoniak, Bestimmung	128
Ammoniak, Trennung von Natron und Kali	232
Ammoniak, bernsteinsaures (als Reagens)	71
Ammoniak, kohlensaures (als Reagens)	71 u. 75
Ammoniak-Magnesia, phosphorsaure (Eig. u. Zus.)	91
Ammoniak, oxalsaures (als Reagens)	71
Ammoniumplatinchlorid (Eig. u. Zus.)	86
Analyse (Allgemeines Verfahren)	38
Analyse (Vorbereitung dazu)	29
Analyse der atmosphärischen Luft	430
Analyse, Berechnung derselben	349
Analyse der Bodenarten	414
Analyse, indirecte	229
Analyse der Mineralwasser	379
Analyse der Pflanzenaschen	401
Antimon (Eig.)	112
Antimon, Trennung von den Basen der Gruppen I. — IV.	268
Antimon, Trennung von den Basen der Gruppe V.	270 u. 273
Antimon, Trennung von Gold	274
Antimon, Trennung von Platin	274
Antimon, Trennung von Zinn	274
Antimonige Säure (Eig. u. Zus.)	111
Antimonoxyd, Bestimmung	185
Antimonsulfür (Eig. u. Zus.)	111
Argentan, Analyse desselben	447
Arsen, Bestimmung	190
Arsen, Trennung von Antimon	277
Arsen, Trennung von den Basen der Gruppen I. — IV.	268
Arsen, Trennung von den Basen der Gruppe V.	270 u. 273
Arsen, Trennung von Gold	274
Arsen, Trennung von Platin	274
Arsen, Trennung von Zinn	276
Arsen, Antimon und Zinn, Trennung von einander	278

*) In dem Register ist bei Trennung eines Körpers von dem andern, der in der Gruppenreihe tiefer stehende stets zuerst genannt. Man hat also z. B., wenn man suchen will, wie Eisen von Kalk zu trennen sei, Eisen aufzusuchen etc.

Seite

Arsenchlorür (als Reagens) . . 74
Arsenige und Arsensäure, Trennung von allen übrigen Säuren 279
Arsensäure, Trennung von arseniger Säure 278
Arsensulfür (Eig. u. Zus.) . . 113
Aschen, Analyse derselben . . 401
Atmosphärische Luft, Analyse derselben 430
Atomgewichtsbestimmung der organischen Verbindungen . 343
Auflösung 44
Aufschliefsung 45
Ausgiefsen 52
Auswaschen 58
Auswaschflaschen 59

B.

Baryt, Bestimmung 130
Baryt, Trennung von Natron und Kali . . . . . 233 u. 234
Barythydrat (als Reagens) . . 74
Baryt, kohlensaurer (Eig. u. Zus.) 87
Baryt, salpetersaurer (als Reagens) 71
Baryt, schwefelsaurer (Eig. und Zus.) 87
Barytwasser (als Reagens) . . 72
Basen der fünften Gruppe, Trennung derselben von einander 268
Berechnung der Analyse . . . 349
Beuteln 31
Blei, Trennung von den Basen der Gruppen I. — IV. . . . 259
Blei, Trennung von Quecksilber . . . . . 264, 265 u. 266
Blei, Trennung von Silber . . 263
Bleioxyd (Eig. u. Zus.) . . . 102
Bleioxyd (als Reagens) . . . 74
Bleioxyd, Bestimmung 164
Bleioxyd, arsensaures (Eig. u. Zus.) 113
Bleioxyd, chromsaures (Eig. u. Zus.) 114
Bleioxyd, chromsaures (als Reagens) 77
Bleioxyd, essigsaures (als Reagens) 74

Seite

Bleioxyd, kleesaures (Eig. und Zus.) 102
Bleioxyd, kohlensaures (Eig. u. Zus.) 102
Bleioxyd, phosphorsaures (Eig. und Zus.) 115
Bleioxyd, schwefelsaures (Eig. und Zus.) 102
Bodenarten, Analyse derselben 414
Borsäure, Bestimmung 202
Borsäure, Trennung von Basen 203
Borsäure, Trennung von Chromsäure 280
Borsäure, Trennung von Phosphorsäure 280
Braunstein, Prüfung desselben . 256
Brom, Bestimmung 215
Brom, Trennung von Chlor . . 285
Brom, Trennung von den Metallen 215
Bromsilber (Eig. u. Zus.) . . 118
Bromwasserstoffsäure, Bestimmung 215
Bromwasserstoffsäure, Trennung von den Säuren der Gruppe I. 284
Bronze, Analyse derselben . . 447

C.

Cadmium, Trennung von den Basen der Gruppen I. — IV. . 259
Cadmium, Trennung von Blei . 267
Cadmium, Trennung von Kupfer 268
Cadmium, Trennung von Quecksilber 266
Cadmium, Trennung von Silber 264
Cadmium, Trennung von Wismuth 268
Cadmiumoxyd (Eig. u. Zus.) . 108
Cadmiumoxyd, Bestimmung . . 180
Cadmiumoxyd, kohlensaures (Eig. und Zus.) 108
Chlor, Bestimmung 214
Chlor (als Reagens) . . . 71 u. 76
Chlor, Trennung von den Metallen 213
Chlorammonium (Eig. u. Zus.) . 86
Chlorammonium (als Reagens) . 69
Chlorbaryum (als Reagens) . . 71

Seite
Chlorblei (Eig. u. Zus.) . . . 103
Chlorcalcium (als Reagens) . 73 u. 79
Chlorimetrie 299
Chlorkalium (Eig. u. Zus.) . . 83
Chlorkalk, Prüfung desselben . 299
Chlormagnesium (als Reagens) . 74
Chlornatrium (Eig. u. Zus.) . . 85
Chlorsäure, Bestimmung . . . 227
Chlorsäure, Trennung von den Basen 227
Chlorsäure, Trennung von den anderen Säuren 288
Chlorsäure, Trennung von der Salpetersäure 289
Chlorsilber (Eig. u. Zus.) . . 100
Chlorwasserstoffsäure, Bestimmung 212
Chlorwasserstoffsäure (als Reagens) 68
Chlorwasserstoffsäure, Trennung von den Säuren der Gruppe I. 284
Chromoxyd (Eig. u. Zus.) . . 93
Chromoxyd, Bestimmung . . . 143
Chromoxyd, Trennung von den Alkalien 237
Chromoxyd, Trennung von den alkalischen Erden 239
Chromoxyd, Trennung von Thonerde 240
Chromsäure, Bestimmung . . 193
Chromsäure, Trennung von den Basen 194
Cyan, Trennung von Chlor, Brom und Jod 288
Cyan, Trennung von den Metallen 217
Cyankalium (als Reagens) . . 71
Cyansilber (Eig. u. Zus.) . . 101
Cyanwasserstoffsäure, Bestimmung 217
Cyanwasserstoffsäure, Trennung von den Basen der Gruppe I. 284

D.

Dämpfe, Bestimmung des spec. Gew. derselben 344
Decantation 54

E.

Seite
Eisen, Trennung von den Alkalien 240
Eisen, Trennung von den alkalischen Erden 241
Eisen, Trennung von Chromoxyd . . . . . 244 u. 245
Eisen, Trennung von Kobaltoxydul 247
Eisen, Trennung von Mangan . . . . . 245 u. 247
Eisen, Trennung von Nickel 245 u. 247
Eisen, Trennung von Thonerde 243
Eisen, Trennung von Zink 245 u. 247
Eisenchlorid (als Reagens) . . 74
Eisenoxyd, Bestimmung . . . 155
Eisenoxyd (Eig. u. Zus.) . . . 99
Eisenoxyd, bernsteinsaures (Eig. und Zus.) 100
Eisenoxyd, phosphorsaures (Eig. und Zus.) 115
Eisenoxydul, Bestimmung . . 154
Eisenoxydul, Trennung von Eisenoxyd 247
Eisenoxydul, schwefelsaures (als Reagens) 72
Elementaranalyse, organische . 305
Elementaranalyse, organische, von Chlor enthaltenden Körpern 341
Elementaranalyse, organische, von schwefelhaltigen Körpern 340
Elementaranalyse, organische, von stickstofffreien flüchtigen, oder bei 100° verändert werdenden festen Körpern . . . 324
Elementaranalyse, organische, von stickstofffreien, flüchtigen flüssigen Körpern . . . 325
Elementaranalyse, organische, von stickstofffreien, nicht flüchtigen, leicht verbrennlichen, festen Körpern 311
Elementaranalyse, organische, von stickstofffreien, nicht flüchtigen, schwer verbrennlichen, festen Körpern 323

Seite

Kieselsäure, Trennung von allen anderen Säuren 282
Kieselfluorbaryum (Eig. u. Zus.) 88
Kieselfluorwasserstoffsäure (als Reagens) 72
Kobalt (Eig. u. Zus.) 98
Kobalt, Trennung von den Alkalien 240
Kobalt, Trennung von den alkalischen Erden 241
Kobalt, Trennung von Chromoxyd . . . . . 244 u. 245
Kobalt, Trennung von Mangan . 254
Kobalt, Trennung von Nickel . 250
Kobalt, Trennung von Thonerde . . . . . 243 u. 244
Kobaltoxydul, Bestimmung . . 152
Kobaltoxydulhydrat (Eig. u. Zus.) 98
Königswasser (als Reagens) . . 69
Kohlensäure, Bestimmung . . 207
Kohlensäure, Trennung von den Basen 207
Kohlensäure, Trennung von allen anderen Säuren 283
Kupfer (Eig. u. Zus.) 107
Kupfer (als Reagens) 72
Kupfer, Trennung von den Basen der Gruppen I.—IV. . . 259
Kupfer, Trennung von Blei . . 267
Kupfer, Trennung von Quecksilber . . . . 264, 265 u. 266
Kupfer, Trennung von Silber . 264
Kupfer, Trennung von Wismuth 267
Kupferdrehspäne (als Reagens) . 79
Kupferoxyd, Bestimmung . . . 174
Kupferoxyd (Eig. u. Zus.) . . 105
Kupferoxyd (als Reagens) . . 76

L.

Löslichkeitsbestimmung, Anweisung dazu . . . . 444 u. 445
Luft, Analyse derselben . . . 430
Luftbäder 37

M.

Magnesia, Bestimmung . . . 138
Magnesia (Eig. u. Zus.) . . . 92
Magnesia, Trennung von Baryt und Strontian 236
Magnesia, Trennung von Kalk . 237
Magnesia, Trennung von Natron und Kali . . . . . 233 u. 235
Magnesia, pyrophosphorsaure (Eig. u. Zus.) 92
Magnesia, schwefelsaure (Eig. u. Zus.) 91
Mangan, Trennung von den Alkalien 240
Mangan, Trennung von den alkalischen Erden 241
Mangan, Trennung von Chromoxyd . . . . . 244 u. 245
Mangan, Trennung von Thonerde 243
Mangan, Trennung von Zink . 255
Manganoxydul, Bestimmung . . 147
Manganoxydul, kohlensaures (Eig. u. Zus.) 95
Manganoxydul, schwefelsaures (Eig. u. Zus.) 97
Manganoxydulhydrat (Eig. und Zus.) 96
Manganoxyduloxyd (Eig. u. Zus.) 96
Messen 26
Messgefäfse 24
Messing, Analyse desselben . . 447
Mineralwasser, Analyse derselben 379
Mörser 29

N.

Natron, Bestimmung 126
Natron, Trennung von Kali . . 231
Natron, borsaures (als Reagens) 75
Natron, doppelt-kohlensaures (als Reagens) 78
Natron, kohlensaures (Eig. und Zus.) 85
Natron, kohlensaures (als Reagens) . . . . . 71 u. 74
Natron, phosphorsaures (als Reagens) 71
Natron, salpetersaures (Eig. u. Zus.) 85
Natron, schwefelsaures (Eig. u. Zus.) 84

Seite
Natron-Kalk (als Reagens) . . 78
Neusilber, Analyse desselben . 447
Nickel, Trennung von Chromoxyd . . . . . 244 u. 245
Nickel, Trennung von Mangan 255
Nickel, Trennung von Thonerde . . . . . 243 u. 244
Nickel, Trennung von Zink . . 255
Nickeloxydul, Bestimmung . . 149
Nickeloxydul (Eig. u. Zus.) . . 97
Nickeloxydul, Trennung von den Alkalien 240
Nickeloxydul, Trennung von den alkalischen Erden 241

O.

Oelbäder 38
Operationen 11
Organische Substanzen, Prüfung auf Stickstoff, Schwefel, Phosphor . . . . . 308—310
Organische Substanzen, Prüfung auf unorganische Bestandtheile 310
Oxalsäure, Bestimmung . . . 204
Oxalsäure, Trennung von den Basen 204
Oxalsäure, Trennung von Borsäure und Phosphorsäure . . 280
Oxyde der 4ten Gruppe, Trennung derselben von einander 255

P.

Palladiumchlorür (als Reagens) 74
Palladiumjodür (Eig. u. Zus.) . 118
Pflanzenaschen, Analyse derselben 401
Phosphor, Erkennung in organischen Substanzen 310
Phosphorsäure, Bestimmung . . 196
Phosphorsäure, Trennung von den Basen 198
Phosphorsäure, Trennung von Chromsäure 280
Platin (Eig. u. Zus.) 110
Platin, Trennung von den Basen der Gruppen I.—IV. . . . 268
Seite
Platin, Trennung von den Basen der Gruppe V. . . . 270 u. 273
Platin, Trennung von Gold . . 274
Platinchlorid (als Reagens) . . 72
Platinoxyd, Bestimmung . . . 193
Prinzmetall, Analyse desselben 447
Pulvern 29

Q.

Quantitätsbestimmung 11
Quecksilber (Eig. u. Zus.) . . 104
Quecksilber, Trennung von den Basen der Gruppen I.—IV. . 259
Quecksilber, Trennung von allen Metallen, deren Chlorverbindungen nicht flüchtig sind . 264
Quecksilber, Trennung von Silber 261
Quecksilberchlorid (als Reagens) 72
Quecksilberchlorür (Eig. u. Zus.) 104
Quecksilberoxyd, Bestimmung . 170
Quecksilberoxyd (als Reagens) . 72
Quecksilberoxydul, Bestimmung 170
Quecksilberoxydul, Trennung von Quecksilberoxyd 266
Quecksilbersulfid (Eig. u. Zus.) 105

R.

Reagentien 67
Reibschale 29

S.

Salpetersäure, Bestimmung . . 224
Salpetersäure (als Reagens) . . 68
Salpetersäure, Trennung von den Basen 225
Salpetersäure, Trennung von den anderen Säuren 288
Salpetrige Salpetersäure (als Reagens) 68
Schlämmen 30
Schiefspulver, Analyse desselben 448
Schwefel, Erkennung in organischen Substanzen 309
Schwefel, Trennung von den Metallen 220

	Seite
Schwefelammonium (als Reagens)	70
Schwefelblei (Eig. u. Zus.)	103
Schwefelcadmium (Eig. u. Zus.)	109
Schwefeleisen (Eig. u. Zus.)	99
Schwefelgold (Eig. u. Zus.)	109
Schwefelkalium (als Reagens)	70
Schwefelkobalt (Eig. u. Zus.)	98
Schwefelkupfer (Eig. u. Zus.)	106
Schwefellebern, Analyse derselben	284
Schwefelmangan (Eig. u. Zus.)	96
Schwefelplatin (Eig. u. Zus.)	110
Schwefelsäure, Bestimmung	195
Schwefelsäure (als Reagens)	69
Schwefelsäure, Trennung von den Basen	195
Schwefelsäure, Trennung von allen übrigen Säuren	280
Schwefelsilber (Eig. u. Zus.)	101
Schwefelwasserstoff, Bestimmung	219
Schwefelwasserstoff (als Reagens)	70
Schwefelwasserstoff, Trennung von den Basen der Gruppe I.	284
Schwefelwasserstoff, Trennung von den Salzbildern	288
Schwefelwismuth (Eig. u. Zus.)	108
Schwefelzink (Eig. u. Zus.)	95
Schweflige Säure (als Reagens)	72
Silber (Eig. u. Zus.)	100
Silber, Trennung von den Basen der Gruppen I.—IV.	259
Silberoxyd, Bestimmung	159
Silberoxyd, phosphorsaures (Eig. u. Zus.)	115
Silberoxyd, pyrophosphorsaures (Eig. u. Zus.)	116
Silberoxyd, salpetersaures (als Reagens)	71
Silicate, Fluormetalle und phosphorsaure Salze, Trennung derselben von einander	282
Similor, Analyse desselben	447
Spritzflaschen	58
Stickgas (Eig.)	87
Stickstoff, Erkennung in organischen Substanzen	308
Stofsen	29
Strontian, Bestimmung	132
Strontian, Trennung von Baryt	235
Strontian, Trennung von Natron und Kali	233 u. 234
Strontian, kohlensaurer (Eig. u. Zus.)	89
Strontian, schwefelsaurer (Eig. u. Zus.)	88

T.

Thonerde, Bestimmung	141
Thonerde (Eig. u. Zus.)	92
Thonerde, Trennung von den Alkalien	237
Thonerde, Trennung von den alkalischen Erden	238
Tomback, Analyse desselben	447
Trennung der Körper (im Allgemeinen)	228
Trichter	55
Trocknen (im Allgemeinen)	31
Trocknen zu wägender Niederschläge	61
Trockenapparat	33

U.

Uebungsaufgaben	441

V.

Volumbestimmung	24

W.

Wage	12
Wägen	20
Wasser, Analyse desselben	446
Wasser (Bestimmung desselben)	40
Wasser (als Reagens)	68
Wasserbäder (zum Abdampfen)	48
Wasserbäder (zum Trocknen)	34
Wasserstoffgas (als Reagens)	75
Weinsteinsäure (als Reagens)	72
Wismuthoxyd, Bestimmung	178
Wismuth, Trennung von den Basen der Gruppen I.—IV.	259
Wismuth, Trennung von Blei	266
Wismuth, Trennung von Silber	264

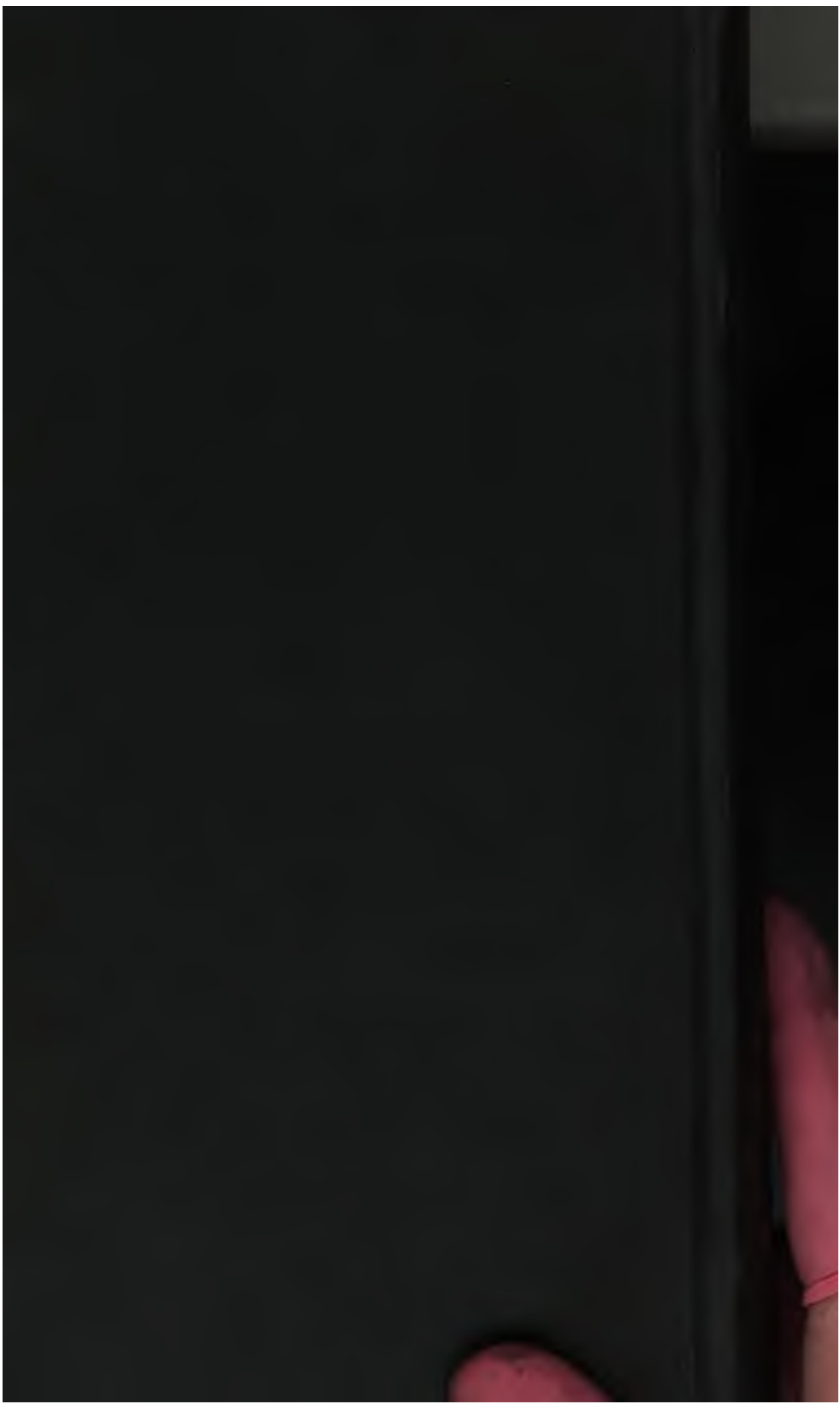
Seite

Wismuth, Trennung von Quecksilber . . . . . 265 u. 266
Wismuthoxyd (Eig. u. Zus.) . . 107
Wismuthoxyd, kohlensaures (Eig. u. Zus.) 107

Z.

Zertheilung, mechanische . . . 29
Zink, Trennung von den Alkalien 240
Zink, Trennung von den alkalischen Erden 241
Zink, Trennung von Kobalt . . 252
Zink, Trennung von Thonerde . . . . . 243 u. 244
Zinkoxyd, Bestimmung 144
Zinkoxyd (Eig. u. Zus.) 95
Zinkoxyd, Trennung von Chromoxyd . . . . . 244 u. 245
Zinkoxyd, kohlensaures (Eig. u. Zus.) 94
Zinn, Bestimmung 188
Zinn (als Reagens) 73
Zinn, Trennung von den Basen der Gruppen I.—IV. . . . 268
Zinn, Trennung von den Basen der Gruppe V. . . . 270 u. 273
Zinn, Trennung von Gold . . 274
Zinn, Trennung von Platin . . 274
Zinnchlorür (als Reagens) . . 72
Zinnoxyd (Eig. u. Zus.) . . . 112
Zinnoxydul, Trennung von Zinnoxyd 276
Zinnsulfid (Eig. u. Zus.) . . . 113
Zinnsulfür 112

THE NEW YORK PUBLIC LIBRARY
REFERENCE DEPARTMENT

This book is under no circumstances to be taken from the Building

form 410